

508, 838

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



23 SEP 2004



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

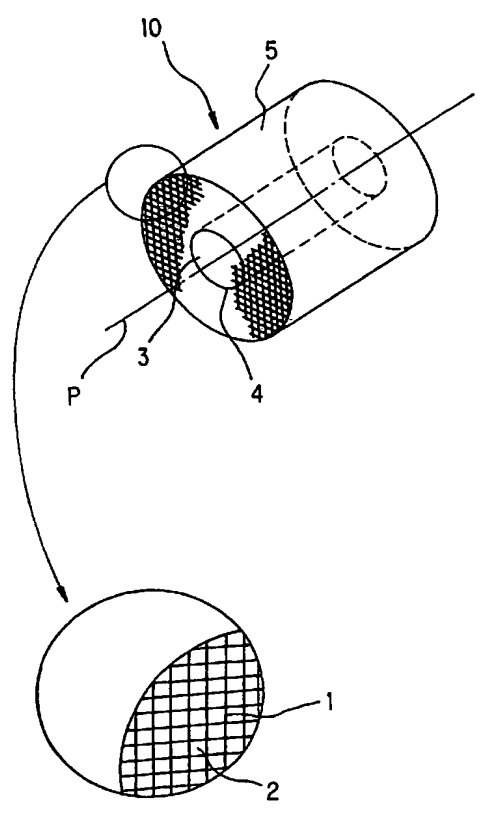
(10) 国際公開番号
WO 03/082467 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 35/04, B01D 53/86, F01N 3/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03858
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-90481 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 結輝人 (ICHIKAWA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 宮崎 誠 (MIYAZAKI, Makoto) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 加藤 靖 (KATO, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: CELL STRUCTURAL BODY, METHOD OF MANUFACTURING CELL STRUCTURAL BODY, AND CATALYST STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: セル構造体、セル構造体の製造方法、及び触媒構造体



(57) Abstract: A cell structural body (10), a method of manufacturing the cell structural body, and a catalyst structural body, the cell structural body (10) comprising a plurality of cells (2) partitioned in a honeycomb shape by partition walls (1) to form flow passages for fluid, an outer wall (5) formed by surrounding the cells (2), and a hollow (3) passed through a portion including a center axis (P) or a specified axis parallel with the center axis (P) in the center axis direction, the hollow (3) further comprising an inner wall (4) on the inner surface thereof, whereby an excellent isostatic rupture strength can be provided, and an appropriate sealing function can be provided to the hollow.

(57) 要約: 隔壁 1 によってハニカム形状に仕切られて流体の流路となる複数のセル 2 と、セル 2 を取り囲んでなる外壁 5 と、中心軸 P 又は中心軸 P に並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞 3 とを備え、さらに、空洞 3 の内表面に内壁 4 を備えてなるセル構造体 10、その製造方法、及び触媒構造体等である。優れたアイソスタティック破壊強度を有するとともに、空洞において適切なシール機能を発現することができる、空洞を備えたセル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等である。



WO 03/082467 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

セル構造体、セル構造体の製造方法、及び触媒構造体

技術分野

本発明は、セル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等に関する。さらに詳しくは、優れたアイソスタティック破壊強度を有するとともに、空洞において適切なシール機能を発現することができる、セル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等に関する。

背景技術

従来から、その中心軸方向に割り抜かれた形状の空洞を備えたセル構造体（例えば、ハニカム構造体）が種々の用途に用いられている。例えば、吸着装置として、内燃機関（例えば、自動車）の排ガスに含まれる炭化水素を、コールドスタート時には、ガスをハニカム構造体のセル部分に通すことによって、セル隔壁に担持した吸着物質に吸着させてから反応性の低い状態の触媒に導いてその負担を軽減し、ウォーミングアップ後には、ガスの流路をハニカム構造体の空洞に切り替えて反応性の高まった状態の触媒に導く構成の、バイパス機構を有する内燃機関用吸着装置が開示されている（米国特許第5315824号公報）。

また、ハニカム構造体の一部に、ガス流路を確保する（排ガスが吹き抜ける）ための吹き抜け部が形成された排ガス浄化用吸着体が開示されている（特開平7-232084号公報）。

また、中空孔内部に別の構造体（触媒コンバータ）を設置した装置が開示されている（独国特許DE19502345A1号公報）。

熱交換器として、円筒形状のハニカム蓄熱体の中心の空洞に燃料ノズルを配置した蓄熱体の保持構造が開示されている（特開平11-211371号公報）。

また、ハニカム蓄熱体の中心の空洞にバーナを設置し、蓄熱部とバーナ部とを一体化させた回転切替式シングルタイプリジェネバーナが開示されている（文献名：「省エネルギー」vol.48 No.10 1996、タイトル：「回転切替式シングルタイプリジェネバーナ」）。

燃料電池等の改質器としては、ドーナツ状の触媒部をガス流通させた後そのガスをドーナツ状の触媒部の内穴部分を通過させる燃料改質装置が開示されている（特開平8-67502号公報）。

また、管状の改質ガス流路の外周に反応室を設け、反応室の内部にハニカム形状の触媒体を設置し、触媒体の下流部と接する改質ガス流路の壁面には熱交換フィンが設けられた水素精製装置が開示されている（特開2000-44204公報）。

上述のように、この種の用途に用いられるハニカム構造体に形成された空洞は、熱のバイパスとしての機能、触媒の昇温を速める機能、他の構造体を保持する機能等を果たす重要な役割を担うものである。

しかしながら、図50に示すように、空洞を備えたハニカム構造体100は、その外周面に外部からアイソスタティックな面圧Fが加えられ、面圧Fが一定の大きさになると、図50に点線で示した位置（破断位置）の内側の部分が空洞内に落ち込むように破壊してしまうという特異な現象が発生することが明らかとなり、従来のセル構造体では、この構造体を十分な耐久信頼性を確保しながら容器内に保持するという観点において、アイソスタティック破壊強度の面で問題があった。

また、流路としてのセルを通過する流体から空洞をシールする場合には、空洞周辺にシール力に耐え得る機械的強度が要求されるとともに、十分なシール面を確保することが要求される。ところが、従来のセル構造体では、これらの要求を十分に満足することができないという問題があった。すなわち、セル構造体の端面で空洞周辺の平面部においてシール部材を押し当ててシールする手法が一般的であるが、この部位ではセルを構成する隔壁の断面がシール面となるので、実質的にシール面では線接触に近くなり、十分なシールができないという問題があった。また、隔壁のみでシール力を受ける形となるので、機械的な強度上の制約から十分なシール面圧を付与することもできないという問題があった。このような場合には、空洞周辺のセルの流体の流路方向又はセル構造体の中心軸方向の圧縮強度が問題となるので、この方向での圧縮強度が適切となるようにハニカム構造体を設計することが必要であった。

発明の開示

本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、優れたアイソスタティック破壊強度を有するとともに、空洞において適切なシール機能を発現することができる、セル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等を提供することを目的とする。

本発明者等は、上述の目的を達成するため、空洞を備えたセル構造体の破断位置付近におけるセル形状の変形の挙動を鋭意研究した結果、以下のことを見出し本発明を完成させた。すなわち、この種のセル構造体は、例えば、ハニカム構造体又はフォーム状構造体であることから、セル形状が図5 1に示すように剪断力を受けたように変形し、隔壁が破壊を起こしたように見える。従って、破断線方向（図5 1では白抜きの矢印で示す方向）に対して強い構造とすることによって、構造体のアイソスタティック破壊強度を高めることができることを見出した。

本発明によれば、以下のセル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等が提供される。

〔1〕 その二つの端面間を貫通して流体の流路となる複数のセルと、前記セルを取り囲んでなる外壁と、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞とを備えた筒状のセル構造体であって、前記空洞の内表面に、内壁をさらに備えてなることを特徴とするセル構造体。

〔2〕 前記セルが隔壁によってハニカム形状に仕切られたハニカム構造体である前記〔1〕に記載のセル構造体。

〔3〕 セル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面において、隔壁の厚さを T （mm）、セルピッチを CP （mm）、内壁の内側輪郭に接し隔壁の長手方向に平行に伸びる2本の接線と外壁との交点間を外壁に沿って結んだ線の長さを A （mm）、前記接線上において、内壁の内側輪郭との接点から、最も近い外壁との交点までの距離を B （mm）とした場合に、

$$\text{強度指数} = (T/CP)^2 \times (B/A)^2$$

で表される強度指数が、0.02以上である前記〔2〕に記載のセル構造体。

〔4〕 前記強度指数が0.04以上である前記〔3〕に記載のセル構造体。

〔5〕 複数の空洞を備えるセル構造体であって、前記セル構造体において、前記複数の空洞の合計容積と等しい容積の空洞を1つ備える場合の前記 B/A の最大値よりも大きな B/A の値となるように前記複数の空洞が配置された前記〔2〕～〔4〕のいずれかに記載のセル構造体。

〔6〕 前記セルがセル間壁を介して互いに三次元的に連通したフォーム状構造体である前記〔1〕に記載のセル構造体。

〔7〕 前記内壁の厚さが、前記空洞の代表半径の1%以上である前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のセル構造体。

〔8〕 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形又は六角形の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径(D)に対する前記内壁の代表内径(d)の割合(d/D)が、0.5以下であり、また、前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が三角形又は波形形状の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径(D)に対する前記内壁の代表内径(d)の割合(d/D)が、0.8以下である前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のセル構造体。

〔9〕 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁(第1の補強隔壁)又はセル間壁(第1の補強セル間壁)の厚さが、それ以外の隔壁(通常隔壁)又はセル間壁(通常セル間壁)の厚さよりも厚く構成されてなる前記〔2〕～〔8〕のいずれかに記載のセル構造体。

〔10〕 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、前記隔壁又は前記セル間壁のうち、前記内壁にその先端が当接するか、前記内壁に接するか、又は前記内壁から外側に離間するかした、少なくとも一つの隔壁(第2又は第3の補強隔壁)又はセル間壁(第2又は第3の補強セル間壁)の厚さが、それ以外の隔壁(通常隔壁)又はセル間壁(通常セル間壁)厚さよりも厚く構成されてなる前記〔2〕～〔9〕のいずれかに記載のセル構造体。

〔11〕 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル(第1又は第2の補強セル)におけるセル密度が、前記第1又は第2の補強セル以外のセル(通常セル)のセル密度よりも高く構成されてなる前記〔2〕～〔10〕のいずれかに記載のセル構造体。

[1 2] 前記セルのうち、前記中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第3の補強セル）が、内部を分割する一以上の隔壁（第5の補強隔壁）又はセル間壁（第5の補強セル間壁）によって仕切られて構成されてなる前記[2]～[1 1]のいずれかに記載のセル構造体。

[1 3] 前記内壁に当接する隔壁（第6の補強隔壁）又はセル間壁（第6の補強セル間壁）が、前記内壁との当接部分に肉厚部分を形成されて構成されてなる前記[2]～[1 2]のいずれかに記載のセル構造体。

[1 4] 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第4の補強セル）が、そのセル通路を充填物によって充填されて構成されてなる前記[2]～[1 3]のいずれかに記載のセル構造体。

[1 5] 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁（第7の補強隔壁）又はセル間壁（第7の補強セル間壁）が、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）よりも緻密化されて構成されてなる前記[2]～[1 4]のいずれかに記載のセル構造体。

[1 6] 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁（第8の補強隔壁）及び前記中心軸から放射状の隔壁（第9の補強隔壁）、又は前記内壁と同心のセル間壁（第8の補強セル間壁）及び前記中心軸から放射状のセル間壁（第9の補強セル間壁）から構成されてなる前記[2]～[1 5]のいずれかに記載のセル構造体。

[1 7] 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁（第10の補強隔壁）及び波状の隔壁（第11の補強隔壁）、又は前記内壁と同心のセル間壁（第10の補強セル間壁）及び波状のセル間壁（第11の補強セル間壁）から構成されてなる前記[2]～[1 5]のいずれかに記載のセル構造体。

[1 8] 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁（第12の補強隔壁）及びコルゲート状の隔壁（第13の補強隔壁）又は前記内壁と同心のセル間壁（第12の補強セル間壁）及びコルゲート状のセル間壁（第13の補強セル間壁）から構成されてなる前記[2]～[1 5]のいずれかに記載のセル構造体。

[1 9] 前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体、及び前記内壁が、下記（a）成分、（b）成分、（c）成分、及び（d）成分からなる群から選ばれ

る少なくとも一種から構成されてなる前記〔２〕～〔１８〕のいずれかに記載のセル構造体。

（ａ）：コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素、ケイ酸カルシウム、磷酸ジルコニウム又は磷酸ジルコニル、セリア、イットリア、並びにマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むセラミック材料

（ｂ）：（ａ）に示す化合物の複合物を含むセラミック材料

（ｃ）：耐熱性金属

（ｄ）：活性炭、シリカゲル及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む吸着材料

〔２０〕 前記内壁が、前記隔壁又はセル間壁よりも機械的強度の高い材料から構成されてなる前記〔２〕～〔１９〕のいずれかに記載のセル構造体。

〔２１〕 前記内壁の内表面側に前記内壁と同心の補強体が配設されるとともに、前記内壁の内表面と前記補強体との間に、圧縮性及び弾性を有する緩衝部材が配設されてなる前記〔２〕～〔２０〕のいずれかに記載のセル構造体。

〔２２〕 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、前記口金の、前記セラミック材料を押し出す側の端面の中央部分の上方に、所定形状の内壁形成用押え板を配設した状態で、前記口金のスリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞と、前記空洞の内表面に内壁とを備えたセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

〔２３〕 前記口金の前記セラミック材料が流入される側において、前記内壁形成用押え板の下方位置に、前記セラミック材料を均一に流動させるためのガイドを配設する前記〔２２〕に記載のセル構造体の製造方法。

〔２４〕 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構

造体の製造方法であって、前記口金の、前記セラミック材料が押し出される側の端面の中央部分の上方に位置する前記スリット溝をマスキングした状態で、前記スリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第1のセル構造体を得、得られた第1のセル構造体の前記空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成し、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した前記空洞と、前記空洞の内表面に前記内壁とを備えた第2のセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

〔25〕 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、前記口金から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁によって仕切られた複数のセルを備えた第3のセル構造体を得、得られた第3のセル構造体の、前記複数のセルのうち中心軸から径方向に所定距離に位置するものを前記中心軸方向に削り抜いて空洞を形成して、前記空洞を備えた第4のセル構造体を得るとともに、前記第4のセル構造体の前記空洞の内表面に、内壁を形成することを特徴とするセル構造体の製造方法。

〔26〕 前記〔2〕～〔21〕のいずれかに記載されたセル構造体を構成する前記隔壁又はセル間壁の表面及び／又は内部の気孔表面に、排ガス浄化用の触媒成分及び／又は吸着成分が担持されてなることを特徴とする触媒構造体。

〔27〕 前記セルの両端を互い違いに目封じして、流路としてのセルを通過する流体を、前記隔壁又はセル間壁の内部を通過させるようにしてなる前記〔26〕に記載の触媒構造体。

〔28〕 前記吸着成分がゼオライトを主成分とするものである前記〔26〕又は〔27〕に記載の触媒構造体。

〔29〕 前記〔26〕～〔28〕のいずれかに記載された前記触媒構造体を、被吸着成分を含んだ流体の流路に備えてなることを特徴とする吸着装置。

〔30〕 前記〔26〕～〔28〕のいずれかに記載された前記触媒構造体を、原料ガス及び／又は改質ガスの流路に備えてなることを特徴とする燃料改質装置。

[31] 前記[26]～[28]のいずれかに記載された前記触媒構造体を蓄熱体として備えてなることを特徴とする熱回収装置。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のセル構造体の第1の実施の形態であるハニカム構造体を模式的に示す斜視図及び一部拡大図である。

図2(a)～(d)は、本発明のセル構造体の第1の実施の形態において、内壁部分を一部拡大して模式的に示す説明図で、図2(a)は、内壁と隔壁とを一体に押出し成形して、セルの形状を四角形に形成した場合、図2(b)は、内壁と隔壁とを一体に押出し成形して、セルの形状を三角形に形成した場合、図2(c)は、隔壁に仕切られたセルの形状を押出し成形により四角形に形成し、空洞を削り抜きにより形成し、空洞の内表面をコーティング材で被覆して内壁を形成した場合、図2(d)は、隔壁に仕切られたセルの形状を押出し成形により三角形に形成し、空洞を削り抜きにより形成し、空洞の内表面をコーティング材で被覆して内壁を形成した場合をそれぞれ示す。

図3(a)及び(b)は、本発明において、セル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が非円形である場合(楕円の場合)を模式的に示す説明図である。

図4は、本発明のセル構造体の第2の実施の形態であるフォーム状構造体を模式的に示す斜視図及び一部拡大図である。

図5(a)～(e)は、本発明において、空洞の代表半径、内壁の代表内径及びセル構造体の代表外径の定義を模式的に示す説明図である。

図6は、本発明のセル構造体の第3の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図7は、本発明のセル構造体の第4の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図8は、本発明のセル構造体の第5の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図9は、本発明のセル構造体の第6の実施の形態であるハニカム構造体を中心

軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 0 は、本発明のセル構造体の第 7 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 1 は、本発明のセル構造体の第 8 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 2 は、本発明のセル構造体の第 9 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 3 は、本発明のセル構造体の第 1 0 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 4 は、本発明のセル構造体の第 1 1 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 5 は、本発明のセル構造体の第 1 2 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 6 は、本発明のセル構造体の第 1 3 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 7 は、本発明のセル構造体の第 1 4 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 8 は、本発明のセル構造体の第 1 5 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 9 は、本発明のセル構造体の第 1 6 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 0 は、本発明のセル構造体の第 1 7 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 1 (a) は、本発明のセル構造体の第 1 8 の実施の形態（肉厚部分として肉盛りを施したもの）であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図、図 2 1 (b) はその一部拡大図である。

図 2 2 は、本発明のセル構造体の第 1 8 の実施の形態（肉厚部分として R 付、C 面付を施したもの）であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 3 は、本発明のセル構造体の第 1 9 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 4 は、本発明のセル構造体の第 2 0 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 5 は、本発明のセル構造体の第 2 1 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 6 は、本発明のセル構造体の第 2 2 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 7 は、本発明のセル構造体の第 2 3 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 8 は、本発明のセル構造体の第 2 4 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 2 9 は、本発明のセル構造体の更に別の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 3 0 は、セルピッチの一例を示す、ハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面一部拡大図である。

図 3 1 ～図 4 8 は、各々本発明のセル構造体の更に別の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 4 9 (a) ～ (d) は、本発明のセル構造体の製造方法の第 1 の実施の形態に用いられる口金構造を模式的に示す断面図及び平面図であり、図 4 9 (a) は外壁形成用押え板に対向する口金の端面形状が、水平な形状の場合、図 4 9 (b) は、テーパを形成した形状の場合、図 4 9 (c) は垂直な形状の場合、図 4 9 (d) は、内壁形成用押え板の下方側に、セラミック材料を均一に流動させるためのガイドを配設した場合をそれぞれ示す。

図 5 0 は、従来の、空洞を備えたハニカム構造体の破壊の様子を示す中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 5 1 (a) ～ (c) は、外周部からの面圧による構造体のセル形状の変形と破壊に至る挙動を模式的に示す説明図である。

図 5 2 は、実施例 1 ～ 3、比較例 1 ～ 3 及び実施例 8 で得られたハニカム構造

体のアイソスタティック破壊強度を測定した結果を示すグラフである。

図53は、比較例1、実施例1及び実施例8で得られたハニカム構造体のアイソスタティック破壊強度を測定した結果を示すグラフである。

図54は、実施例1～7で得られたハニカム構造体のアイソスタティック破壊強度を測定した結果を示すグラフである。

図55は、実施例9～23で得られたハニカム構造体のアイソスタティック強度と強度指数との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しつつ具体的に説明する。

本発明のセル構造体は、その二つの端面間を貫通して流体の流路となる複数のセルと、セルを取り囲んでなる外壁と、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞とを備えた筒状のセル構造体であって、空洞の内表面に、内壁をさらに備えてなることを特徴とする。

本発明のセル構造体は、空洞を複数備えたものであってもよい。なお、本発明における「中心軸」とは、特記しない限り「セル構造体の中心軸」を意味する。また、本発明における「筒状」とは、後述するように、中心軸に垂直な平面で切断した断面が非円形のもの、及びドーナツ状のように中心軸方向の長さが外径よりも短いものをも含んだ概念を意味する。また、本発明におけるセル構造体の中心軸と空洞の中心軸とは必ずしも一致しなくてもよい。また、内壁は、構造体の補強用及び／又は内壁の内外間における流体の通過を阻止するためのものである。

図1は、本発明のセル構造体の第1の実施の形態であるハニカム構造体を模式的に示す斜視図及び一部拡大図である。

図1に示すように、第1の実施の形態のハニカム構造体10は、隔壁1によってハニカム形状に仕切られて流体の流路となる複数のセル2と、セル2を取り囲んでなる外壁5と、その中心軸P又は中心軸Pに並行な所定軸を含む部分を中心軸P方向に貫通した空洞3とを備えたセル構造体であって、空洞3の内表面に、内壁4をさらに備えている。

図2(a)～(d)は、第1の実施の形態において、内壁4部分を一部拡大して模式的に示す説明図で、図2(a)は、内壁4と隔壁1とを一体に押出し成形して、セル2の形状を四角形に形成した場合、図2(b)は、内壁4と隔壁1とを一体に押出し成形して、セル2の形状を三角形に形成した場合、図2(c)は、隔壁1に仕切られたセル2の形状を押出し成形により四角形に形成し、空洞3を削り抜きにより形成し、空洞3の内表面をコーティング材で被覆して内壁4を形成した場合、図2(d)は、隔壁1に仕切られたセル2の形状を押出し成形により三角形に形成し、空洞3を削り抜きにより形成し、空洞3の内表面をコーティング材で被覆して内壁4を形成した場合をそれぞれ示す。

図2(c)、(d)に示すように、この実施の形態では、ハニカム構造体端面で空洞周辺においてセル内が充填されているので、平坦な領域の面積が増大しており、流体のシール上、好ましい。

なお、図3(a)、(b)に示すように、本実施の形態において、ハニカム構造体10の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が非円形であってもよい(図3(a)、(b)には、ハニカム構造体10を示すがフォーム状構造体の場合も同様である)。例えば、楕円、長円、異型、多角形等であってもよい(図3(a)、(b)には楕円の場合を示す)。また、ドーナツ状のように中心軸方向の長さが外径よりも短いものであってもよい。このようにセル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が非円形である場合、ハニカム構造体(フォーム状構造体の場合も同様)の中心軸とは、後述する図5(d)に示すように、セル構造体(ハニカム構造体又はフォーム状構造体)10、20の外側輪郭形状に対する最大内接円直径の中心を通る軸を意味することになる。

また、空洞3の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状も、円形だけでなく、長円、楕円、多角形等であってもよい(図3(a)、(b)には長方形の場合を示す)。また、本実施の形態においては、前述のように、空洞が一箇所だけでなく、複数箇所存在していてもよい。また、セルの中心軸に垂直な平面で切断した断面形状についても、多角形だけでなく円形、波形等であってもよい(図3(a)、(b)には四角形の場合を示す)。

図4は、本発明のセル構造体の第2の実施の形態であるフォーム状構造体を模

式的に示す斜視図及び一部拡大図である。

図4に示すように、第2の実施の形態のフォーム状構造体20は、セル間壁1aを介して互いに三次元的に連通して流体の流路となる複数のセル7と、セル7を取囲んだ外壁6と、その中心軸P又は中心軸Pに並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞8とを備えたセル構造体であって、空洞8の内表面に、内壁9をさらに備えている。

上述の実施の形態においては、内壁4、9の厚さは、空洞3、8の代表半径の1%以上であることが、十分な内壁4、9の剛性を確保して、アイソスタティック破壊強度を確保する上で好ましい。ここで、空洞3、8の代表半径とは、内壁の内側輪郭形状に対する最大外接円半径を意味する。具体的には、図5(a)に示すように、空洞3、8の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が円形である場合には、その代表半径とは、内壁4、9内側輪郭形状(円形)の半径を意味する。

また、図5(b)、(c)に示すように、空洞3、8の断面形状が円形以外の形状である場合には(図5(b)、(c)には、断面形状が四角形である場合をそれぞれ示す)、その内側輪郭形状(四角形)に対する最大外接円半径を意味する。なお、図5(b)、(c)に示す断面形状が四角形である空洞3、8の配置は互いに異なっているが、図5(b)に示す場合の方が強度上好ましい。

また、セル2、7の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形又は六角形の場合、ハニカム構造体10又はフォーム状構造体20の代表外径(D)に対する内壁4、9の代表内径(d)の割合(d/D)が、0.5以下であり、さらに、セル2、7の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が三角形又は波形形状の場合、ハニカム構造体10又はフォーム状構造体20の代表外径(D)に対する内壁4、9の代表内径(d)の割合(d/D)が、0.8以下であることが同様の理由から好ましい。

なお、そのセル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が非円形の場合(例えば、図3(a)、(b)に示す楕円の場合であって空洞が長方形である場合)、その内径及び外径は、上述のように、代表内径及び代表外径によって示している。

ここで、代表外径とは、図5（d）に示すように、セル構造体10、20の外側輪郭形状に対する最大内接円直径を意味し、代表内径とは、図5（e）に示すように、内壁4、9の内側輪郭形状に対する最大外接円直径を意味する。また、前述のように、セル構造体10、20の中心軸と空洞3、8（内壁4、9）の中心軸は必ずしも一致しなくてもよい。

本発明のセル構造体は、上記の基本的構成に加え、アイソスタティック破壊強度のさらなる向上のため、下記のように、補強されたものであることが好ましい。なお、便宜上、ハニカム構造体を例にとって説明するが、フォーム状構造体の場合も同様である。

図6は、本発明のセル構造体の第3の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図6に示すように、第3の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁1のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する隔壁（第1の補強隔壁11）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁1）の厚さよりも厚く構成されている。このような第3の実施の形態のハニカム構造体は、適宜設計した口金を用いて押出し成形することによって製造することができる。後述する第4～第23の実施の形態のハニカム構造体の場合も同様である。なお、本発明においては、上述のハニカム構造体における隔壁に対応して、フォーム状構造体の各セル間に介在する壁の部分を「セル間壁1a」と表現している（図4参照）。

図7は、本発明のセル構造体の第4の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図7に示すように、第4の実施の形態のハニカム構造体は、第3の実施の形態のハニカム構造体の一つの変形例であり、隔壁1のうち、内壁4に最近接する隔壁（第2の補強隔壁12）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁1）の厚さよりも厚く構成されている。

図8は、本発明のセル構造体の第5の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図8に示すように、第5の実施の形態のハニカム構造体は、セル2の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、隔壁1のうち、内壁4にその

先端が当接し、又は内壁4に接する、少なくとも一つの隔壁（第3の補強隔壁13）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁1）の厚さよりも厚く構成されている。

図9は、本発明のセル構造体の第6の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図9に示すように、第6の実施の形態のハニカム構造体は、セル2の、中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、隔壁1のうち、内壁4に接し、又は内壁4から外側に離間した、少なくとも一つの隔壁（第4の補強隔壁14）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁1）の厚さよりも厚く構成されている。

図10は、本発明のセル構造体の第7の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図10に示すように、第7の実施の形態のハニカム構造体は、第3の実施の形態及び第5の実施の形態を組み合わせたものである。すなわち、隔壁として、第1の補強隔壁11及び第3の補強隔壁13によってセル2を仕切るように構成されている。

図11は、本発明のセル構造体の第8の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図11に示すように、第8の実施の形態のハニカム構造体は、第3の実施の形態及び第6の実施の形態を組み合わせたものである。すなわち、隔壁として、第1の補強隔壁11及び第4の補強隔壁14によってセル2を仕切るように構成されている。

図12は、本発明のセル構造体の第9の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図12に示すように、第9の実施の形態のハニカム構造体は、セル2のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第1の補強セル21）におけるセル密度が、第1の補強セル21以外のセル（通常セル2）のセル密度よりも高く構成されている。ここで、「セル密度」とは、ハニカム構造体の場合は、「cpsi (cell per square inch)」という単位で、フォーム状構造体の場合は「ppi (piece per inch)」という

単位で示される概念を意味する。

図 1 3 は、本発明のセル構造体の第 1 0 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 3 に示すように、第 1 0 の実施の形態のハニカム構造体は、セル 2 のうち、内壁 4 から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第 2 の補強セル 2 2）におけるセル密度が、第 2 の補強セル 2 2 以外のセル（通常セル 2）のセル密度よりも高く構成されている。

図 1 4 は、本発明のセル構造体の第 1 1 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 4 に示すように、第 1 1 の実施の形態のハニカム構造体は、第 6 の実施の形態及び第 9 の実施の形態を組み合わせたものである。すなわち、第 4 の補強隔壁 1 4 を内壁 4 と同心に形成するとともに、第 4 の補強隔壁 1 4 と内壁 4 との間に第 1 の補強セル 2 1 を形成して構成されている。

図 1 5 ～図 2 0 は、本発明のセル構造体の第 1 2 ～第 1 7 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 1 5 ～図 2 0 に示すように、第 1 2 ～第 1 7 の実施の形態のハニカム構造体は、セル 2 のうち、中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第 3 の補強セル 2 3）が、内部を分割する一以上の隔壁（第 5 の補強隔壁 1 5）によって仕切られて構成されている。

図 2 1（a）は、本発明のセル構造体の第 1 8 の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図、図 2 1（b）はその一部拡大図である。

図 2 1（a）及び（b）に示すように、第 1 8 の実施の形態のハニカム構造体は、内壁 4 に当接する隔壁（第 6 の補強隔壁 1 6）が内壁 4 との当接部分に肉厚部分 3 0 を形成されて、構成されている。この肉厚部分 3 0 は、例えば、R 付、C 面付、肉盛り等によって形成することができる（図 2 1（a）、（b）は肉盛りを施した場合を示す）。

図 2 2 に示すように、肉厚部分 3 0 を形成する他の方法としては、上述のように、R 付、C 面付を施したものであってもよい。この方法としては、例えば、米

国特許第6 1 5 9 4 3 1号公報に記載された方法を挙げることができる。

図2 3は、本発明のセル構造体の第1 9の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図2 3に示すように、第1 9の実施の形態のハニカム構造体は、セル2のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第4の補強セル2 4）が、そのセル通路を充填物4 0によって充填されて構成されている。

この場合、充填物4 0としては、例えば、隔壁原料等を挙げることができる。本実施の形態では、ハニカム構造体端面で空洞周辺においてセル内が充填されているので、平坦な領域の面積が大幅に増大しており、流体のシール上、一層好ましい。

図2 4は、本発明のセル構造体の第2 0の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図2 4に示すように、第2 0の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁1のうち、内壁4から径方向に所定距離に位置する隔壁（第7の補強隔壁1 7）が、それ以外の隔壁（通常隔壁1）よりも緻密化されて構成されている。一般に、コージエライトを主成分とする隔壁は、内部に多数の気孔を有する多孔性状態で形成されている。そこで、隔壁の気孔率を通常隔壁よりも低下させて緻密化することによりアイソスタティック破壊強度を向上させることができる。この場合には、隔壁の厚さを厚くすることなくアイソスタティック破壊強度を向上させることができるので、セルを通過する流体、例えば、排ガスの通過抵抗の増大を防止することができる。

この場合、上述の緻密化は、気孔率が5～3 5%の範囲になるよう行うことが好ましい。気孔率が5%未満であると、アイソスタティック破壊強度は向上するものの耐熱衝撃性が悪くなることがある。一方、3 5%を超えると、アイソスタティック破壊強度の向上効果が不十分となることがある。このような緻密化の方法としては、例えば、ハニカム構造体の押出成形後において隔壁原料の一部を隔壁に塗布して焼成する方法等を挙げることができる。

なお、気孔率を3 5%以上とする場合でも、隔壁厚さを厚くしたり、補強構造を採用することで、強度を維持することも可能である。また、ハニカム構造体の

セルの両端部を互い違いに目封じすることでフィルタ構造体とした場合には、気孔率を45%以上とし隔壁に濾過機能を付与することがあり、この場合には、隔壁厚さを厚くすることで強度を維持することが可能である。また、隔壁と内壁とが同一の気孔率を有する材料で形成されている場合には、セル構造体の形成後に、内壁をコーティング等により緻密化して、流体が内壁を通過しないようにしてもよい。さらに、本実施の形態によるセル構造体は燃料電池システム等で利用される水素又は酸素の分離膜の基材としても用いることができる。この場合に、内壁によってセルと空洞との間での分離を行う場合には所定の気孔率を内壁に付与してもよい。

図25は、第21の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図25に示すように、第21の実施の形態のハニカム構造体は、第20の実施の形態のハニカム構造体の一つの変形例であり、内壁4の内側で面圧が多く掛かる部分を厚くしてさらに補強した構造を備えている。

図26は、本発明のセル構造体の第22の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図26に示すように、第22の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁が、内壁4と同心の隔壁（第8の補強隔壁18）及び中心軸から放射状の隔壁（第9の補強隔壁19）から構成されている。この場合、第8の補強隔壁18と第9の補強隔壁19とで形成されるセル（第5の補強セル25）のうち、中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセルのセル密度を、それ以外のセルのセル密度よりも高く構成することが好ましい。

図27は、本発明のセル構造体の第23の実施の形態であるハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図27に示すように、第23の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁が、内壁4と同心の隔壁（第10の補強隔壁110）及び波状の隔壁（第11の補強隔壁111補強隔壁）から構成されている。このように構成することによって、セル形状は、曲率の効果によってアイソスタティック破壊強度が向上する。

図28は、本発明のセル構造体の第24の実施の形態であるハニカム構造体を

中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

図 28 に示すように、第 24 の実施の形態のハニカム構造体は、隔壁が、内壁 4 と同心の隔壁（第 12 の補強隔壁 112）及びコルゲート状の隔壁（第 13 の補強隔壁 113）から構成されている。この場合も、第 23 の実施の形態のハニカム構造体と同様にアイソスタティック破壊強度が向上する。

本発明に用いられるハニカム構造体又はフォーム状構造体は、下記（a）成分、（b）成分、（c）成分、及び（d）成分からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

（a）：コーゼライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素、ケイ酸カルシウム、リン酸ジルコニウム又はリン酸ジルコニル、セリア、イットリア、並びにマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むセラミック材料

（b）：（a）に示す化合物の複合物を含むセラミック材料

（c）：耐熱性金属

（d）：活性炭、シリカゲル及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む吸着材料

本発明においては、内壁を、隔壁又はセル間壁よりも機械的強度の高い材料から構成してもよい。このような材料としては、例えば、隔壁又はセル間壁をコーゼライト材料とし、内壁をムライトとした複合材料とすることで内壁の強度を隔壁よりも高くすることができる。このような場合、二つの異種材料を同時に一体押出成形して形成してもよいし、隔壁又はセル間壁とは異種の材料をコーティングすることによって内壁を形成してもよい。このように構成することによって、構造体のアイソスタティック破壊強度をさらに向上させることができる。

また、内壁の内表面側に内壁と同心の補強体を配設するとともに、内壁の内表面と補強体との間に、圧縮性及び弾性を有する緩衝部材（例えば、セラミック繊維を含有したマット）を圧縮された状態で配設することが好ましい。

このように構成することによって、内壁に対して圧縮性緩衝部材を介して補強体から圧力が作用して、セル構造体外周面から作用する外圧の影響を緩和するこ

とができる。一方、特開昭62-298456号公報において、中空部（空洞）を有する波板と平板を重ね合わせて渦巻き状に形成した渦巻き状セラミックハニカム構造体の中空部内部に心材を配置した構造が提案されている。しかし、上記公報に記載された構造体において、平板が中空部の内側に配置されるように構成されたとしても、通常、平板は波板と同じ程度の厚さであり、内壁として十分な剛性、強度を保持することはできない。また、心材が直接に中空内部に配置されるので、心材との接触によりハニカム構造体が破損してしまう危険がある。さらに、セル形状が多角形断面のハニカム構造体においては、ハニカム構造体の空洞に内壁が存在していないと、隔壁が中空部に開口して露出してしまうので、このような中空部内面に心材を当てると隔壁は折損してしまう。仮に、心材との間に緩衝部材を介在させた構造にしたとしても、緩衝部材によってやはり隔壁が折損してしまうことになる。これに対して、本実施の形態によるセル構造体を用いた場合には、強固な内壁を備えているので、上述した問題点を回避することができる。

空洞を備えるセル構造体の強度について、別の角度から検討する。前述のように、空洞を備えるセル構造体は図50及び図51に示す破壊挙動により破壊される場合が多い。従って、セル構造体の強度を向上させるためには図29に示す、破壊される幅（A）を狭くし、破壊される長さ（B）を長くすることが重要となる。ここで、破壊される幅（A）は、図29に示すような中心軸に垂直な平面で切断した断面において、内壁4の内側輪郭に接し隔壁1の長手方向に平行に伸びる2本の接線 L_1 、 L_2 と外壁5との各々の交点を I_1 、 I_2 とした場合に、 I_1 から I_2 までの間を外壁に沿って結んだ線の長さであり、破壊される長さ（B）は、接線 L_1 、 L_2 上における内壁4の内側輪郭との接点 J_1 、 J_2 から最も近い外壁との交点 I_1 、 I_2 までの各々の距離の平均である。

一方、上述の破壊挙動による破壊を抑制するためには、セルピッチ（CP）と隔壁厚さ（T）も重要な要素である。セルピッチは、中心軸に垂直な平面で切断した断面における1セル当りの長さであり、例えば断面四角形のセルの場合、図30に示すCPの値を意味する。セルピッチ（CP）は小さくなるほど破壊強度が大きくなり、隔壁厚さ（T）が厚くなるほど破壊強度が大きくなる。

以上のB、A、CP及びTとアイソスタティック破壊強度との関係を詳細に検討した結果、アイソスタティック破壊強度は、

$$\text{強度指数} = (T \text{ (mm)} / CP \text{ (mm)})^2 \times (B \text{ (mm)} / A \text{ (mm)})^2$$

で示される強度指数に大きく相関することがわかった。

さらに、緩衝部材等をセル構造体の外壁に巻いてセル構造体を缶体等の容器内に保持（キャニング）する際のセル構造体の破壊を抑制するために、例えば超薄壁ハニカム構造体を担体として使用する際に用いられるソフトキャニング法において好ましいアイソスタティック破壊強度が約0.49MPa以上であり、通常ハニカム構造体のキャニング法において好ましいアイソスタティック破壊強度が約1.03MPa以上であり、更に好ましいアイソスタティック破壊強度は約1.96MPa以上であることがわかった。そして、強度指数を0.02以上とすることにより、上述のような補強隔壁を設ける等の補強を行わなくても約0.49以上のアイソスタティック破壊強度を得ることができ、更に強度指数を0.04以上とすることにより約1.03MPa以上のアイソスタティック破壊強度を得ることができ、強度指数を約0.06以上とすることにより約1.96MPa以上のアイソスタティック破壊強度を得ることができる。なお、強度指数を0.02以上とし、更に補強隔壁を設ける等の補強を行うことも、更に破壊強度が向上するため好ましい。

上述のB/Aとアイソスタティック破壊強度との関係について、更に別の角度から検討する。隔壁厚さ（T）及びセルピッチ（CP）が同一であり、空洞を1つ備えその形状が同一のセル構造体の場合に、空洞がセル構造体の中心にあるとアイソスタティック破壊強度が最も大きくなり、B/Aも最も大きくなる。同じ空洞の大きさで、更にB/Aを大きくするために検討したところ、2つ以上の特定の大きさの空洞を特定の位置に配置することにより、B/Aを更に大きくすることができ、アイソスタティック破壊強度を向上させることができることが見出された。

図31～48に、空洞が1つ、2つ及び4つの場合において、空洞の大きさ、配置を変えた実施形態の例を示す。このセル構造体について、B/Aを算出した結果を表1及び表2に示す。この結果より、比較的小さな複数の空洞をセル構造

体の中心軸に近く配置することにより B/A を大きくすることができる事がわかる。なお、表 1、2 において、空洞の容積は、中心軸に垂直な平面で切断した断面における断面積で代用している。また、図 3 1～4 8 において、長さ A は各図に示した範囲の円弧の長さであり、この長さが単一の場合には (A) 、空洞毎の円弧の長さが 2 種類ある場合には、 $(A1)$ 、 $(A2)$ とした。距離 B は各図に示した範囲の直線距離であり、1 つの空洞についてこの距離が単一の場合には (B) 、1 つの空洞について 2 種類の距離 B がある場合には $(B1)$ 、 $(B2)$ とし、この平均を B とした。更に別の円弧について異なる距離の B がある場合には $(B3)$ とした。そして、各空洞について B/A を算出し、この最小の値を各セル構造体の B/A の値とした。

従って、所定容積の空洞を、 B/A の値が最大となる位置（即ち、セル構造体の中心）に 1 つ備える所定形状のセル構造体をセル構造体 X とした場合に、セル構造体 X の空洞と合計容積が等しい複数の空洞を有すること以外は、セル構造体 X と同一のセル構造体 Y において、セル構造体 X の B/A の値よりも大きな B/A となるように複数の空洞を配置することにより、セル構造体 Y は、セル構造体 X よりも高いアイソスタティック破壊強度を有することができ、好ましい形態となる。また、セル構造体 X の B/A 値の 1.5 倍以上の B/A 値となるように複数の空洞を配置すること、及び／又は空洞を 4 つ以上配置することもアイソスタティック破壊強度を更に向上させる観点から好ましい。また、この好ましい形態においては、空洞の断面形状とセル構造体の断面外周形状が円形状であることが更に好ましい。

(表1)

図番		31	32	33	34	35	36	37	38	39
備考									偏心空洞	偏心空洞
セル構造体の直径	mm	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7
空洞の直径	mm	25.4	17.96	17.96	12.7	12.7	12.7	12.7	25.4	25.4
空洞の数		1	2	2	4	4	4	4	1	1
セル構造体の総断面積(X)	cm ²	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7
空洞の断面積(Y)	cm ²	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
セル構造体の実面積 (Z=X-Y)	cm ²	82.7	82.7	82.7	82.7	82.7	82.7	82.7	82.7	82.7
空洞 1										
円弧の長さ (A又はA1)	mm	25.7	18.1	18.1	13.0	13.4	13.4	14.2	28.3	26.7
外壁までの距離 (B又はB1)	mm	51.3	38.1	33.1	38.5	31.4	47.9	43.9	19.3	31.4
外壁までの距離 (B又はB2)	mm	51.3	38.1	33.1	41.3	35.6	52.0	50.1	31.0	38.7
(B) 又は (B1とB2の平均)	mm	51.3	38.1	33.1	39.9	33.5	49.9	47.0	25.1	35.0
(B/A)		2.0	2.1	1.8	3.1	2.5	3.7	3.3	0.9	1.3
空洞 2										
円弧の長さ (A2)	mm						12.7	12.7		
外壁までの距離 (B3)	mm						36.4	29.3		
外壁までの距離 (B3)	mm						36.4	29.3		
B	mm						36.4	29.3		
(B/A)							2.9	2.3		
(B/A) の最小値		2.0	2.1	1.8	3.1	2.5	2.9	2.3	0.9	1.3

(表2)

図番	40	41	42	43	44	45	46	47	48
備考								偏心空洞	偏心空洞
セル構造体の直径	mm	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7	105.7
空洞の直径	mm	50.8	35.92	35.92	25.4	25.4	25.4	50.8	50.8
空洞の数		1	2	4	4	4	4	1	1
セル構造体の総断面積(X)	cm ²	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7
空洞の断面積(Y)	cm ²	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3
セル構造体の実面積 (Z=X-Y)	cm ²	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5
円弧の長さ (A又はA1)	mm	53.0	36.7	36.7	27.4	29.6	33.6	53.7	56.0
外壁までの距離 (B又はB1)	mm	46.4	26.7	21.7	25.5	37.0	28.0	34.6	20.9
外壁までの距離 (B又はB2)	mm	46.4	26.7	21.7	34.9	51.4	49.2	42.5	37.5
(B) 又は (B1とB2の平均)	mm	46.4	26.7	21.7	30.2	44.2	38.6	38.6	29.2
(B/A)		0.9	0.7	0.6	1.1	1.5	1.1	0.7	0.5
円弧の長さ (A2)	mm					25.7	25.7		
外壁までの距離 (B3)	mm					26.3	19.2		
外壁までの距離 (B3)	mm					26.3	19.2		
B	mm					26.3	19.2		
(B/A)						1.0	0.7		
(B/A) の最小値		0.9	0.7	0.6	1.1	1.0	0.7	0.7	0.5

図49(a)～(d)は、本発明のセル構造体の製造方法の第1の実施の形態に用いられる口金構造を模式的に示す断面図及び平面図である。

図49(a)～(d)に示すように、本実施の形態は、複数のスリット溝51を有する口金50からセラミック材料52を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、口金50の、セラミック材料52が押し出される側の端面の中央部分の上方に、所定形状の内壁形成用押え板53を配設した状態で、口金50のスリット溝51からセラミック材料52を押し出し、焼成して、複数のセルと、中心軸又は中心軸に並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞と、空洞の内表面に内壁とを備えたセル構造体を製造することを特徴とする。

本実施の形態に用いられる口金構造においては、セラミック材料52が押し出される側の端面の側縁部分の上方に外壁を形成するための外壁形成用押え板54、口金50と押え板53、54との間の間隙を確保するスペーサ55、内壁形成用押え板53を口金50に固定するためのボルト56及びナット57がそれぞれ設けられている。

この場合、口金50のセラミック材料52が流入される側において、内壁形成用押え板53の下方位置においては、セラミック材料52が直接に口金50裏側に当たるのでセラミック材料52の流動が困難となって、口金50の手前でセラミック材料52の流動が不均一になることがある。このことを考慮して、図49(d)に示すように、内壁形成用押え板53の下方位置に、セラミック材料52を均一に流動させるためのガイド58を配設することが好ましい。ここで、ガイド58の形状としてはセラミック材料52を均一に流動させることができるものであれば特に制限はないが、例えば、円錐形状、半球形状（ドーム形状）を挙げることができる（図49(d)では、円錐形状の場合を示す）。

以下、本発明のセル構造体の製造方法の第2の実施の形態について説明する。

本発明のセル構造体の製造方法の第2の実施の形態は、図49(a)～(d)に示した口金構造から内壁形成用押え板53を除去した（配設しなかった）構成の口金構造を用いるが、便宜上、図49(a)～(d)を用いて説明する。図49(a)～(d)に示すように、複数のスリット溝51を有する口金50からセ

ラミック材料 5 2 を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、口金 5 0 の、セラミック材料 2 が押し出される側の端面の中央部分の上方に位置するスリット溝 5 1 をマスキングした状態で（図示せず）、スリット溝 2 1 からセラミック材料 5 2 を押し出し、焼成して、隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第 1 のセル構造体（図示せず）を得、得られた第 1 のセル構造体（図示せず）の空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成し（図示せず）、複数のセルと、中心軸又は中心軸に並行な所定軸を含む部分を中心軸方向に貫通した空洞と、空洞の内表面に内壁とを備えた第 2 のセル構造体（図示せず）を製造することを特徴とする。

このように、第 2 の実施の形態においては、第 1 の実施の形態において内壁形成用押え板 5 3 を配設する代わりに、口金 5 0 におけるスリット溝 5 1 のうち第 1 の実施の形態における内壁形成用押え板 5 3 に対応する位置にあるものをマスキングした状態で、セラミック材料 5 2 を押し出し、焼成して、内壁を備えず、隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第 1 のセル構造体を得、得られた第 1 のセル構造体の空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成している。

コーティング材の材質としては、強度特性、耐熱性、セル構造体の材質との熱膨張係数差、耐食性等の使用環境条件を考慮して適切な材質を選定することが好ましい。例えば、セラミックセメントを挙げることができる。コーティング材の塗布量としては、例えば、セラミックセメントを用いる場合、空洞に開口して露出した隔壁の間を埋めて、さらにその内側にセメント層を形成し内壁を形成するのに十分な量であれば特に制限はない。セル構造体との密着力（又は接着力）を考慮すると、特開平 5 - 2 6 9 3 8 8 号公報に記載されたハニカム構造体の外周部にコーティングされるセラミックセメント材質を好適に用いることができる。特開平 5 - 2 6 9 3 8 8 号公報に記載されたセラミックセメントは、コージェライト粒子に、セラミックファイバー、コロイダルシリカ及び無機バインダーが混合されている。また、内壁として高熱伝導性が要求されるような場合には、熱伝導性の高い材料、例えば、S i C 粒子等を添加したものであってもよい。

以下、本発明のセル構造体の製造方法の第3の実施の形態について説明する。すなわち、本発明のセル構造体の製造方法の第3の実施の形態は、複数のスリット溝を有する口金（この口金としては、第2の実施の形態で用いたものを同様に用いることができる）からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えた第3のセル構造体を得、得られた第3のセル構造体の、複数のセルのうち中心軸から径方向に所定距離に位置するものを中心軸方向に削り抜いて空洞を形成して、空洞を備えた第4のセル構造体を得るとともに、第4のセル構造体の空洞の内表面に、内壁を形成することを特徴とする。

上記の三つの実施の形態においては、セラミック材料として、セル構造体の実施の形態で説明したセラミック材料と同様の材料を用いることができる。また、第1の実施の形態における内壁形成用押え板の形状は、空洞の形状に対応して適宜決定することができる。例えば、空洞の形状が円形である場合には、内壁形成用押え板の形状は、円板形状とすることが好ましい。

図49（a）においては、外壁形成用押え板54に対向する口金50の端面形状が、水平な形状の場合を示しているが、図49（b）～（c）に示すように、テーパを形成した形状のものや、垂直な形状のものであってもよい。

本発明の触媒構造体は、前述のいずれかに記載されたセル構造体を構成する隔壁又はセル間壁の表面に、排ガス浄化用の触媒成分及び／又は吸着成分が担持されてなることを特徴とする。通常、触媒成分の担体材料として高比表面積を有する γ -アルミナを隔壁又はセル間壁の表面及び／又は隔壁内部の気孔表面にコーティングし、 γ -アルミナ層内の細孔表面に触媒成分を担持させる。一方、ハニカム構造体自体を γ -アルミナなどの高比表面積をもつ材料で作製してもよい。

本発明に用いられる触媒成分としては、例えば、内燃機関から排出されるHC、CO、NO_x等の有害成分を好適に除去せしめるため、少なくともPt、Pd及びRhのうちの少なくとも一種の貴金属を含有する耐熱性酸化物が好ましい。

また、本発明に用いられる吸着成分としては、ゼオライト、活性炭等を主成分とするものを挙げることができる。バイパス方式を用いることなく構造体に吸着

成分を配設するには、少なくとも500℃以上の耐熱性が必要であり、ゼオライトを用いるのが好ましい。ゼオライトは、天然品、合成品のいずれでもよく、また、その種類としては特に制限はないが、耐熱性、耐久性、疎水性の点でSi/A1モル比が40以上のものが好ましい。具体的には、ZSM-5、USY、 β -ゼオライト、シリカライト、メタロシリケート等を挙げることができる。また、ゼオライトは、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

流体を隔壁又はセル間壁を透過させて、フィルタとして用いる場合には、セルの両端を互い違いに目封じすることが好ましい。

本発明の吸着装置は、前述の触媒構造体を、被吸着成分を含んだ流体の流路に備えてなることを特徴とする。具体的には、前述の米国特許第5315824号公報、特開平7-232084号公報及び独国特許DE19502345A1号公報に記載された吸着装置等における空洞を有する構造体の代わりに前述の触媒構造体を用いたものを挙げることができる。

本発明の燃料改質装置は、前述の触媒構造体を、原料ガス及び/又は改質ガスの流路に備えてなることを特徴とする。例えば、原料ガスを流通させる反応管と、反応管に配設された前述の触媒構造体と、反応管を加熱する加熱器（ヒーター）とを備えた燃料改質装置であって、ハニカム構造体の空洞内にヒーターを設置し、触媒構造体を内側から加熱する。この場合に空洞に原料ガスが流入しないようにする必要があり、内壁周囲にシール部材を押し当てる構造として、原料ガスのシールを行う。触媒構造体をガス流れ方向に多段に配置する構造でもよい。また、触媒構造体のセルに原料ガスを通過させた後に、その原料ガスを触媒構造体の空洞を通過させる構造を有する構成であってもよい。

具体的には、特開2000-44204公報に記載された装置における空洞を有する構造体の代わりに前述の触媒構造体を用いたものを挙げることができる。セル通路部を通過するガスから空洞をシールすることが要求されるので、前述の構造体を活用することができる。また、空洞を通過する流体との熱交換を効率よく行うには、空洞内壁面に段差やフィン等を設けることも有効である。また、内壁自体の熱伝導性を向上させることも有効である。

本発明の熱回収装置は、前述の触媒構造体を蓄熱体として備えてなることを特

徴とする。具体的には、特開平11-211371号公報、特開平8-67502号公報に記載された装置における空洞を有する構造体の代わりに前述の触媒構造体を用いたものを挙げることができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。

(実施例1～7)

図49(a)～(d)に示す、複数のスリット溝51を有する口金50からコージェライト原料であるタルク、カオリン、アルミナの混合原料に水、バインダ等を加えたセラミック材料(成形原料)52を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたコージェライト質セラミックハニカム構造体を製造した。その際、口金50の、セラミック材料52を押し出す側の端面の中央部分の上方に、内壁の形状に対応した形状の内壁形成用押え板53を配設し(図49(a)では円板形状の場合を示す)、かつ内壁形成用押え板53の下方位置に、セラミック材料52を均一に流動させるための円錐形状のガイド58を配設した状態で、口金50のスリット溝51からセラミック材料52を押し出し、空洞をハニカム構造体の成形と同時に形成するとともに、空洞の内表面に内壁をも同時に形成することで押出成形されたハニカム成形体(図示せず)を乾燥、焼成し、空洞の内表面に内壁を備えたコージェライト質ハニカム構造体(図示せず)を得た。

実施例1～7の各シリーズで得られたハニカム構造体の寸法及びセル構造は、実施例1の場合(内壁有り：外径が144mm：セル形状が四角形：セル構造が6mil/400cps(隔壁厚さ：6mil=0.15mm(1mil=1000分の1インチ)、セル密度：400個/平方インチ))、実施例2の場合(内壁有り：外径が106mm：セル形状が六角形：セル構造が6mil/400cps)、実施例3の場合(内壁有り：外径が106mm：セル形状が三角形：セル構造が6mil/300cps)、実施例4の場合(内壁有り：外径が191mm：セル形状が四角形：セル構造が6mil/400cps)、実施例5の場合(内壁有り：外径が106mm：セル形状が四角形：セル構造が6

mil/400 c p s i)、実施例6の場合(内壁有り:外径が120mm:セル形状が六角形:セル構造が6mil/400 c p s i)、実施例7の場合(内壁有り:外径が120mm:セル形状が三角形:セル構造が6mil/400 c p s i)とした。そして、各シリーズにおいて、図52及び図54に示す(代表内径/代表外径)となるように空洞の大きさを設定した。ここで、内壁の厚さは空洞の代表半径に応じて設定した。

セル隔壁が比較的厚い、例えば、6mil(0.15mm)以上のような場合には、口金構造は図49(a)に示すものであってもよい。しかしながら、隔壁が6milよりも薄くなる場合においては、図49(a)に示す構造でも成形は可能だが、図49(b)に示す構造とする方が、成形時に内壁周囲の隔壁が変形し難いので好ましい。また、空洞の断面形状が円形ではなく四角形のような場合には、図49(c)に示す構造を用いることが好ましい。また、ハニカム構造体の外形輪郭形状が円形や楕円であり空洞輪郭形状が四角形である場合には、口金の外壁形成部を図49(b)に示す構造を、また、口金の内壁形成部を図49(c)に示す構造を用いることが好ましい。さらに、図49(a)～(c)に示す各構造を組み合わせてもよい。

ハニカム構造体の外壁厚さもアイソスタティック破壊強度の観点からは重要な要素であり、十分な外壁の剛性が確保できていないと、外壁周囲が剛性不足で変形破壊することがある。例えば、6mil(0.15mm)の隔壁の場合には、外壁厚さは0.5～1mmとした。外壁又は内壁の厚さが厚くなるとセル構造体の耐熱衝撃性が低下することがあるので、使用条件をよく吟味して内外壁厚さを設定した。

(実施例8)

実施例1で用いた口金の形状を、得られるセル構造体が、内壁との当接部分に肉厚部分(肉盛り部分)が形成されるとともに、隔壁交点隅部にC付けを行って補強された補強構造を有するものとなる形状に変えたこと以外は実施例1と同様に、実施例8のシリーズのセル構造体を得た。

(比較例1～3)

実施例1～3で用いた口金構造から、内壁形成用押え板53を除去して(配設

せずに) 押出し成形し、内壁を備えないセル構造体を得たこと以外は実施例 1 ～ 3 と同様にした。すなわち、比較例 1 ～ 3 で得られたハニカム構造体の寸法及びセル構造は、比較例 1 の場合 (内壁無し: 外径が 144 mm: セル形状が四角形: セル構造が 6 mil / 400 cpsi)、比較例 2 の場合 (内壁無し: 外径が 106 mm: セル形状が六角形: セル構造が 6 mil / 400 cpsi)、比較例 3 の場合 (内壁無し: 外径が 106 mm: セル形状が三角形: セル構造が 6 mil / 300 cpsi) とした。そして、各シリーズにおいて、図 5 2 に示す (代表内径 / 代表外径) となるように空洞の大きさを設定した。

実施例 1、比較例 1 及び実施例 8 の各シリーズにおいて、(代表内径 / 代表外径) を 0.6 として得られたセル構造体のアイソスタティック破壊強度を測定した。その結果を図 5 3 に示す。図 5 3 から、内壁を備えない比較例 1 のセル構造体に対して、厚さ 2 mm の内壁を備えた実施例 1 のセル構造体の場合、アイソスタティック破壊強度が向上することがわかる。また、補強構造を付加した実施例 8 のセル構造体の場合、アイソスタティック破壊強度は一層向上することがわかる。なお、アイソスタティック破壊強度は、図 5 0 において点線で示した位置 (破断位置) の内側の部分が空洞内に落ち込むように破壊してしまう水圧の大きさを測定することによって行った。なお、アイソスタティック破壊強度とは、社団法人自動車技術会発行の自動車規格である JASO 規格に規定されており、セル構造体外周部にアイソスタティック、すなわち、等方的な静水圧荷重を負荷した時の圧縮破壊強度を意味し、破壊が発生した時の圧力値 (水圧) で示される。

また、ハニカム構造体を焼成後に内壁にセラミックセメントコーティングしたもののでも同様の結果を得た。

実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 3 の各シリーズで得られたセル構造体のアイソスタティック破壊強度を上述と同様に測定し、その結果を図 5 2 及び図 5 4 に示した。図 5 2 ～ 5 4 から、内壁を備えない場合に比べて、内壁を備えた場合及び補強構造を付加した場合にはハニカム構造体のアイソスタティック破壊強度が向上すること、また、セル形状が四角セル又は六角セルの場合にはハニカム構造体の代表外径に対する内壁の代表内径の割合が概ね 0.5 以下の場合、アイソスタティック破壊強度が急激に向上し、セル形状が三角セルの場合には、概ね 0.8 以

下の場合、アイソスタティック破壊強度が急激に向上することがわかる。

(実施例 9 ~ 23)

実施例 1 と同様の方法で図 29 に示すような形状であって、表 3 に示す構造のセル構造体を作成した。これらのセル構造体について、図 29 に示す、A 及び B を算出し、更に強度指数を算出した。更にこれらのセル構造体について、上述と同様の方法でアイソスタティック破壊強度を測定した。これらの結果を表 3 にまとめた。また、アイソスタティック破壊強度と強度指数の関係のグラフを図 55 に示した。図 55 より、アイソスタティック破壊強度と強度指数が非常に良い相関を示すことがわかり、アイソスタティック破壊強度を約 0.49 MPa 以上、更に約 1.03 MPa 以上、特に 1.96 MPa 以上という好ましい範囲とするために、強度指数を 0.02 以上、更に 0.04 以上、特に 0.06 以上とすることが好ましい事が確認された。

(表 3)

	隔壁圧さ		セル密度	セルピッチ CP	外径	空洞 穴径	B	A	B/A	アイソスタ ティック強度	強度指数	備考
	mil	mm										
実施例 9	6.5	0.170	400	1.27	105.7	25.4	52.30	25.65	2.0	2.3	7.45	
実施例 10	6.5	0.170	400	1.27	105.7	50.8	46.35	52.99	0.9	0.4	1.37	
実施例 11	4.5	0.115	600	1.04	105.7	25.4	52.30	25.65	2.0	1.7	5.08	
実施例 12	4.5	0.115	600	1.04	105.7	50.8	46.35	52.99	0.9	0.3	0.94	
実施例 13	4.5	0.115	600	1.04	105.7	25.4	25.14	28.27	0.9	0.4	0.97	偏心空洞
実施例 14	4.5	0.115	400	1.27	105.7	25.4	52.30	25.65	2.0	0.6	3.41	
実施例 15	4.5	0.115	400	1.27	105.7	50.8	46.35	52.99	0.9	0.4	0.63	
実施例 16	3.5	0.090	600	1.04	105.7	25.4	52.30	25.65	2.0	0.9	3.11	
実施例 17	3.5	0.090	600	1.04	105.7	25.4	35.04	26.71	1.3	0.3	1.29	偏心空洞
実施例 18	3.5	0.090	400	1.27	105.7	25.4	52.30	25.65	2.0	0.7	2.09	
実施例 19	3.5	0.090	400	1.27	105.7	25.4	35.04	26.71	1.3	0.3	0.86	偏心空洞
実施例 20	2.5	0.064	900	0.85	84.0	10.0	42.00	10.00	4.2	2.3	10.00	
実施例 21	2.5	0.064	900	0.85	84.0	15.0	41.50	16.00	2.6	0.9	3.81	
実施例 22	2.5	0.064	900	0.85	84.0	20.0	41.00	20.00	2.1	0.7	2.38	
実施例 23	2.5	0.064	900	0.85	84.0	30.0	40.00	33.00	1.2	0.5	0.83	

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によって、優れたアイソスタティック破壊強度を有するとともに、空洞において適切なシール機能を発現することができる、セル構造体、その製造方法、及び触媒構造体等を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. その二つの端面間を貫通して流体の流路となる複数のセルと、前記セルを取り囲んでなる外壁と、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞とを備えた筒状のセル構造体であって、

前記空洞の内表面に、内壁をさらに備えてなることを特徴とするセル構造体。

2. 前記セルが隔壁によってハニカム形状に仕切られたハニカム構造体である請求項 1 に記載のセル構造体。

3. セル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面において、隔壁の厚さを T (mm)、セルピッチを CP (mm)、内壁の内側輪郭に接し隔壁の長手方向に平行に伸びる 2 本の接線と外壁との交点間を外壁に沿って結んだ線の長さを A (mm)、前記接線上において、内壁の内側輪郭との接点から、最も近い外壁との交点までの距離を B (mm) とした場合に、

$$\text{強度指数} = (T/CP)^2 \times (B/A)^2$$

で表される強度指数が、0.02 以上である請求項 2 に記載のセル構造体。

4. 前記強度指数が 0.04 以上である請求項 3 に記載のセル構造体。

5. 複数の空洞を備えるセル構造体であって、前記セル構造体において、前記複数の空洞の合計容積と等しい容積の空洞を 1 つ備える場合の前記 B/A の最大値よりも大きな B/A の値となるように前記複数の空洞が配置された請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載のセル構造体。

6. 前記セルがセル間壁を介して互いに三次元的に連通したフォーム状構造体である請求項 1 に記載のセル構造体。

7. 前記内壁の厚さが、前記空洞の代表半径の 1 % 以上である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のセル構造体。

8. 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形又は六角形の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径 (D) に対する前記内壁の代表内径 (d) の割合 (d/D) が、0.5 以下であり、また、

前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が三角形又は波形形状の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径 (D) に対

する前記内壁の代表内径（ d ）の割合（ d/D ）が、0.8以下である請求項1～7のいずれかに記載のセル構造体。

9. 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁（第1又は第2の補強隔壁）又はセル間壁（第1又は第2の補強セル間壁）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）の厚さよりも厚く構成されてなる請求項2～8のいずれかに記載のセル構造体。

10. 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、前記隔壁又は前記セル間壁のうち、前記内壁にその先端が当接するか、前記内壁に接するか、又は前記内壁から外側に離間するかした、少なくとも一つの隔壁（第3又は第4の補強隔壁）又はセル間壁（第3又は第4の補強セル間壁）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）厚さよりも厚く構成されてなる請求項2～9のいずれかに記載のセル構造体。

11. 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第1又は第2の補強セル）におけるセル密度が、前記第1又は第2の補強セル以外のセル（通常セル）のセル密度よりも高く構成されてなる請求項2～10のいずれかに記載のセル構造体。

12. 前記セルのうち、前記中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第3の補強セル）が、内部を分割する一以上の隔壁（第5の補強隔壁）又はセル間壁（第5の補強セル間壁）によって仕切られて構成されてなる請求項2～11のいずれかに記載のセル構造体。

13. 前記内壁に当接する隔壁（第6の補強隔壁）又はセル間壁（第6の補強セル間壁）が、前記内壁との当接部分に肉厚部分を形成されて構成されてなる請求項2～12のいずれかに記載のセル構造体。

14. 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第4の補強セル）が、そのセル通路を充填物によって充填されて構成されてなる請求項2～13のいずれかに記載のセル構造体。

15. 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁（第7の補強隔壁）又はセル間壁（第7の補強セル間壁）が、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）よりも緻密化されて構成されて

なる請求項 2～14 のいずれかに記載のセル構造体。

16. 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁（第 8 の補強隔壁）及び前記中心軸から放射状の隔壁（第 9 の補強隔壁）、又は前記内壁と同心のセル間壁（第 8 の補強セル間壁）及び前記中心軸から放射状のセル間壁（第 9 の補強セル間壁）から構成されてなる請求項 2～15 のいずれかに記載のセル構造体。

17. 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁（第 10 の補強隔壁）及び波状の隔壁（第 11 の補強隔壁）、又は前記内壁と同心のセル間壁（第 10 の補強セル間壁）及び波状のセル間壁（第 11 の補強セル間壁）から構成されてなる請求項 2～15 のいずれかに記載のセル構造体。

18. 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁（第 12 の補強隔壁）及びコルゲート状の隔壁（第 13 の補強隔壁）又は前記内壁と同心のセル間壁（第 12 の補強セル間壁）及びコルゲート状のセル間壁（第 13 の補強セル間壁）から構成されてなる請求項 2～15 のいずれかに記載のセル構造体。

19. 前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体が、下記（a）成分、（b）成分、（c）成分、及び（d）成分からなる群から選ばれる少なくとも一種から構成されてなる請求項 2～18 のいずれかに記載のセル構造体。

（a）：コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素、ケイ酸カルシウム、燐酸ジルコニウム又は燐酸ジルコニル、セリア、イットリア、並びにマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むセラミック材料

（b）：（a）に示す化合物の複合物を含むセラミック材料

（c）：耐熱性金属

（d）：活性炭、シリカゲル及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む吸着材料

20. 前記内壁が、前記隔壁又はセル間壁よりも機械的強度の高い材料から構成されてなる請求項 2～19 のいずれかに記載のセル構造体。

21. 前記内壁の内表面側に前記内壁と同心の補強体が配設されるとともに、前記内壁の内表面と前記補強体との間に、圧縮性及び弾性を有する緩衝部材が圧

縮された状態で配設されてなる請求項 2 ～ 20 のいずれかに記載のセル構造体。

22. 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金の、前記セラミック材料が押し出される側の端面の中央部分の上方に、所定形状の内壁形成用押え板を配設した状態で、前記口金のスリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞と、前記空洞の内表面に内壁とを備えたセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

23. 前記口金の前記セラミック材料が流入される側において、前記内壁形成用押え板の下方位置に、前記セラミック材料を均一に流動させるためのガイドを配設する請求項 22 に記載のセル構造体の製造方法。

24. 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金の、前記セラミック材料が押し出される側の端面の中央部分の上方に位置する前記スリット溝をマスキングした状態で、前記スリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第 1 のセル構造体を得、得られた第 1 のセル構造体の前記空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成し、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した前記空洞と、前記空洞の内表面に前記内壁とを備えた第 2 のセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

25. 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁によって仕切られた複数のセルを備えた第 3 のセル構造体を得、

得られた第3のセル構造体の、前記複数のセルのうち中心軸から径方向に所定距離に位置するものを前記中心軸方向に削り抜いて空洞を形成して、前記空洞を備えた第4のセル構造体を得るとともに、前記第4のセル構造体の前記空洞の内表面に、内壁を形成することを特徴とするセル構造体の製造方法。

26. 請求項2～21のいずれかに記載されたセル構造体を構成する前記隔壁又はセル間壁の表面及び／又は内部の気孔表面に、排ガス浄化用の触媒成分及び／又は吸着成分が担持されてなることを特徴とする触媒構造体。

27. 前記セルの両端を互い違いに目封じして、流路としてのセルを通過する流体を、前記隔壁又はセル間壁の内部を通過させるようにしてなる請求項26に記載の触媒構造体。

28. 前記吸着成分がゼオライトを主成分とするものである請求項26又は27に記載の触媒構造体。

29. 請求項26～28のいずれかに記載された前記触媒構造体を、被吸着成分を含んだ流体の流路に備えてなることを特徴とする吸着装置。

30. 請求項26～28のいずれかに記載された前記触媒構造体を、原料ガス及び／又は改質ガスの流路に備えてなることを特徴とする燃料改質装置。

31. 請求項26～28のいずれかに記載された前記触媒構造体を蓄熱体として備えてなることを特徴とする熱回収装置。

補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲〔2003年9月1日（01.09.03）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1、4-22及び26は補正された；出願当初の請求の範囲2、3及び23は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。（5頁）

1. （補正後） その二つの端面間を貫通して流体の流路となる複数のセルと、前記セルを取り囲んでなる外壁と、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞とを備えた筒状のセル構造体であって、

前記空洞の内表面に、内壁をさらに備え、

前記セルが隔壁によってハニカム形状に仕切られ、

前記セル構造体の中心軸に垂直な平面で切断した断面において、隔壁の厚さを T （mm）、セルピッチを CP （mm）、内壁の内側輪郭に接し隔壁の長手方向に平行に伸びる2本の接線と外壁との交点間を外壁に沿って結んだ線の長さを A （mm）、前記接線上において、内壁の内側輪郭との接点から、最も近い外壁との交点までの距離を B （mm）とした場合に、

$$\text{強度指数} = (T/CP)^2 \times (B/A)^2$$

で表される強度指数が、0.02以上であるセル構造体。

2. （削除）

3. （削除）

4. （補正後） 前記強度指数が0.04以上である請求項1に記載のセル構造体。

5. （補正後） 複数の空洞を備えるセル構造体であって、前記セル構造体において、前記複数の空洞の合計容積と等しい容積の空洞を1つ備える場合の前記 B/A の最大値よりも大きな B/A の値となるように前記複数の空洞が配置された請求項1又は4に記載のセル構造体。

6. （補正後） その二つの端面間を貫通して流体の流路となる複数のセルと、前記セルを取り囲んでなる外壁と、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞とを備えた筒状のセル構造体であって、

前記空洞の内表面に、内壁をさらに備え、

前記セルがセル間壁を介して互いに三次元的に連通したフォーム状構造体であるセル構造体。

7. （補正後） 前記内壁の厚さが、前記空洞の代表半径の1%以上である請求項1及び4～6のいずれかに記載のセル構造体。

8. （補正後） 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形又は六角形の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径（ D ）に対

する前記内壁の代表内径（ d ）の割合（ d/D ）が、0.5以下であり、また、

前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が三角形又は波形形状の場合、前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体の代表外径（ D ）に対する前記内壁の代表内径（ d ）の割合（ d/D ）が、0.8以下である請求項1及び4～7のいずれかに記載のセル構造体。

9.（補正後） 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁（第1又は第2の補強隔壁）又はセル間壁（第1又は第2の補強セル間壁）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）の厚さよりも厚く構成されてなる請求項1及び4～8のいずれかに記載のセル構造体。

10.（補正後） 前記セルの、前記中心軸に垂直な平面で切断した断面形状が四角形の場合、前記隔壁又は前記セル間壁のうち、前記内壁にその先端が当接するか、前記内壁に接するか、又は前記内壁から外側に離間するかした、少なくとも一つの隔壁（第3又は第4の補強隔壁）又はセル間壁（第3又は第4の補強セル間壁）の厚さが、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）の厚さよりも厚く構成されてなる請求項1及び4～9のいずれかに記載のセル構造体。

11.（補正後） 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第1又は第2の補強セル）におけるセル密度が、前記第1又は第2の補強セル以外のセル（通常セル）のセル密度よりも高く構成されてなる請求項1及び4～10のいずれかに記載のセル構造体。

12.（補正後） 前記セルのうち、前記中心軸から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第3の補強セル）が、内部を分割する一以上の隔壁（第5の補強隔壁）又はセル間壁（第5の補強セル間壁）によって仕切られて構成されてなる請求項1及び4～11のいずれかに記載のセル構造体。

13.（補正後） 前記内壁に当接する隔壁（第6の補強隔壁）又はセル間壁（第6の補強セル間壁）が、前記内壁との当接部分に肉厚部分を形成されて構成されてなる請求項1及び4～12のいずれかに記載のセル構造体。

14.（補正後） 前記セルのうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する所定数のセル（第4の補強セル）が、そのセル通路を充填物によって充填されて構成されてなる請求項1及び4～13のいずれかに記載のセル構造体。

15.（補正後） 前記隔壁又はセル間壁のうち、前記内壁から径方向に所定距離に位置する隔壁（第7の補強隔壁）又はセル間壁（第7の補強セル間壁）が、それ以外の隔壁（通常隔壁）又はセル間壁（通常セル間壁）よりも緻密化されて構成されて

なる請求項 1 及び 4 ～ 1 4 のいずれかに記載のセル構造体。

1 6. (補正後) 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁(第 8 の補強隔壁)及び前記中心軸から放射状の隔壁(第 9 の補強隔壁)、又は前記内壁と同心のセル間壁(第 8 の補強セル間壁)及び前記中心軸から放射状のセル間壁(第 9 の補強セル間壁)から構成されてなる請求項 1 及び 4 ～ 1 5 のいずれかに記載のセル構造体。

1 7. (補正後) 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁(第 1 0 の補強隔壁)及び波状の隔壁(第 1 1 の補強隔壁)、又は前記内壁と同心のセル間壁(第 1 0 の補強セル間壁)及び波状のセル間壁(第 1 1 の補強セル間壁)から構成されてなる請求項 1 及び 4 ～ 1 5 のいずれかに記載のセル構造体。

1 8. (補正後) 前記隔壁又はセル間壁が、前記内壁と同心の隔壁(第 1 2 の補強隔壁)及びコルゲート状の隔壁(第 1 3 の補強隔壁)又は前記内壁と同心のセル間壁(第 1 2 の補強セル間壁)及びコルゲート状のセル間壁(第 1 3 の補強セル間壁)から構成されてなる請求項 1 及び 4 ～ 1 5 のいずれかに記載のセル構造体。

1 9. (補正後) 前記ハニカム構造体又は前記フォーム状構造体が、下記 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、及び (d) 成分からなる群から選ばれる少なくとも一種から構成されてなる請求項 1 及び 4 ～ 1 8 のいずれかに記載のセル構造体。

(a) : コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素、ケイ酸カルシウム、リン酸ジルコニウム又はリン酸ジルコニル、セリア、イットリア、並びにマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むセラミック材料

(b) : (a) に示す化合物の複合物を含むセラミック材料

(c) : 耐熱性金属

(d) : 活性炭、シリカゲル及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む吸着材料

2 0. (補正後) 前記内壁が、前記隔壁又はセル間壁よりも機械的強度の高い材料から構成されてなる請求項 1 及び 4 ～ 1 9 のいずれかに記載のセル構造体。

2 1. (補正後) 前記内壁の内表面側に前記内壁と同心の補強体が配設されるとともに、前記内壁の内表面と前記補強体との間に、圧縮性及び弾性を有する緩衝部材が圧

縮された状態で配設されてなる請求項 1 及び 4 ～ 20 のいずれかに記載のセル構造体。

22. (補正後) 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金の、前記セラミック材料が押し出される側の端面の中央部分の上方に、所定形状の内壁形成用押え板を配設し、前記口金の前記セラミック材料が流入される側において、前記内壁形成用押え板の下方位置に、前記セラミック材料を均一に流動させるためのガイドを配設した状態で、前記口金のスリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した空洞と、前記空洞の内表面に内壁とを備えたセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

23. (削除)

24. 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金の、前記セラミック材料が押し出される側の端面の中央部分の上方に位置する前記スリット溝をマスキングした状態で、前記スリット溝から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁が剥き出した状態の空洞を有する第 1 のセル構造体を得、得られた第 1 のセル構造体の前記空洞の内表面に、所定のコーティング材を塗布して内壁を形成し、複数の前記セルと、その中心軸又は前記中心軸に並行な所定軸を含む部分を前記中心軸方向に貫通した前記空洞と、前記空洞の内表面に前記内壁とを備えた第 2 のセル構造体を製造することを特徴とするセル構造体の製造方法。

25. 複数のスリット溝を有する口金からセラミック材料を押し出し、焼成して、隔壁によって仕切られた複数のセルを備えたセル構造体を製造するセル構造体の製造方法であって、

前記口金から前記セラミック材料を押し出し、焼成して、前記隔壁によって仕切られた複数のセルを備えた第 3 のセル構造体を得、

得られた第3のセル構造体の、前記複数のセルのうち中心軸から径方向に所定距離に位置するものを前記中心軸方向に削り抜いて空洞を形成して、前記空洞を備えた第4のセル構造体を得るとともに、前記第4のセル構造体の前記空洞の内表面に、内壁を形成することを特徴とするセル構造体の製造方法。

26. (補正後) 請求項1及び4～21のいずれかに記載されたセル構造体を構成する前記隔壁又はセル間壁の表面及び／又は内部の気孔表面に、排ガス浄化用の触媒成分及び／又は吸着成分が担持されてなることを特徴とする触媒構造体。

27. 前記セルの両端を互い違いに目封じして、流路としてのセルを通過する流体を、前記隔壁又はセル間壁の内部を通過させるようにしてなる請求項26に記載の触媒構造体。

28. 前記吸着成分がゼオライトを主成分とするものである請求項26又は27に記載の触媒構造体。

29. 請求項26～28のいずれかに記載された前記触媒構造体を、被吸着成分を含んだ流体の流路に備えてなることを特徴とする吸着装置。

30. 請求項26～28のいずれかに記載された前記触媒構造体を、原料ガス及び／又は改質ガスの流路に備えてなることを特徴とする燃料改質装置。

31. 請求項26～28のいずれかに記載された前記触媒構造体を蓄熱体として備えてなることを特徴とする熱回収装置。

条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 1 項に、請求の範囲第 2 項及び第 3 項の限定を追加する補正を行った。

上記補正に伴い、請求の範囲第 2 項及び第 3 項を削除し、請求の範囲第 4 項、第 5 項、第 7 項～第 21 項及び第 26 項における引用する請求項から請求の範囲第 2 項及び第 3 項を削除する補正を行った。更に、請求の範囲第 6 項を独立請求項とする補正を行った。

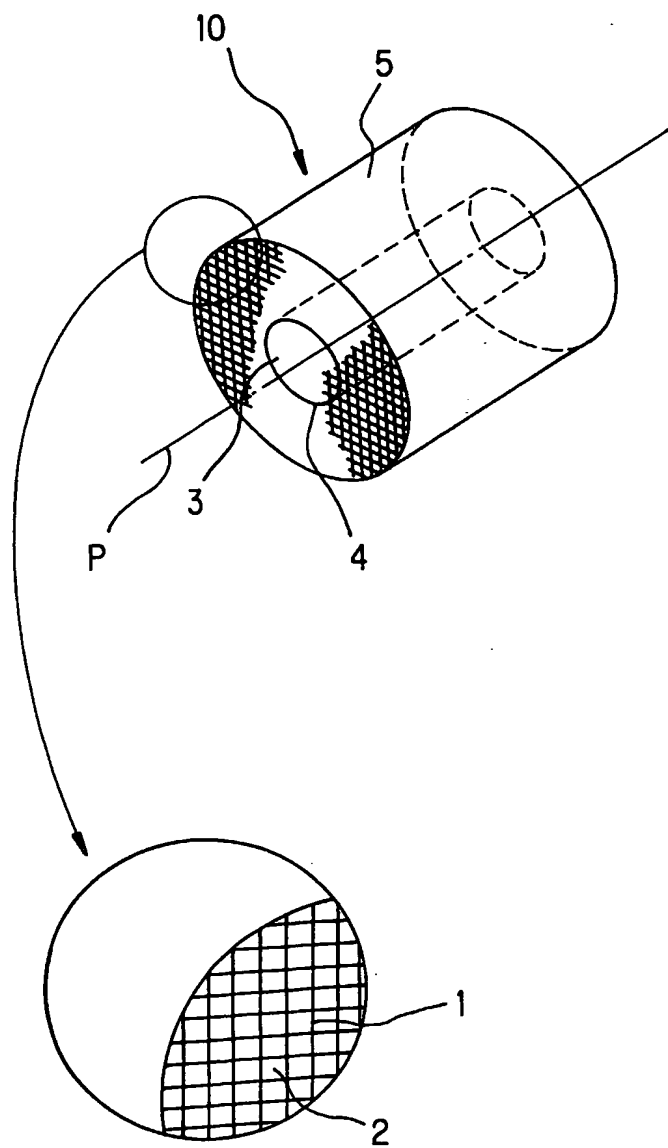
請求の範囲第 22 項に、請求の範囲第 23 項の限定を追加する補正を行った。

上記補正に伴い、請求の範囲第 23 項を削除した。

なお、請求の範囲第 24 項、第 25 項、第 27 項～第 31 項は、原出願のままで、変更はない。

1/23

図1



2/23

図2(a)

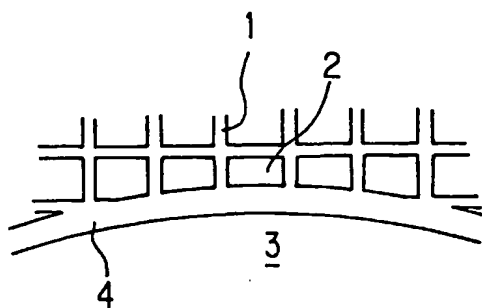


図2(b)

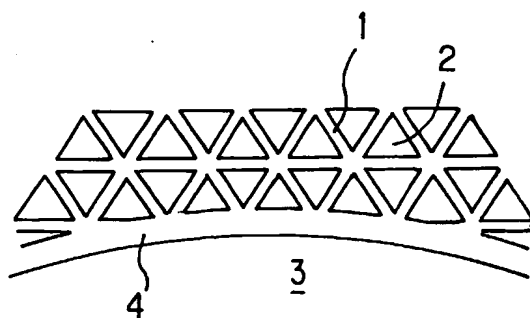


図2(c)

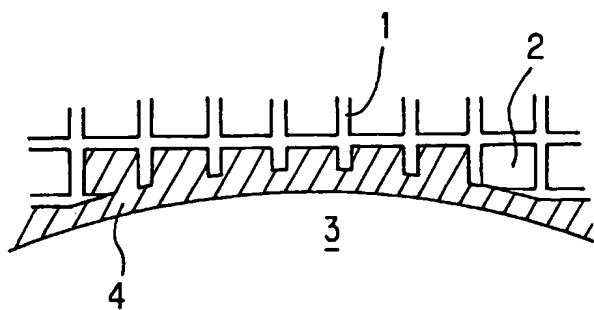
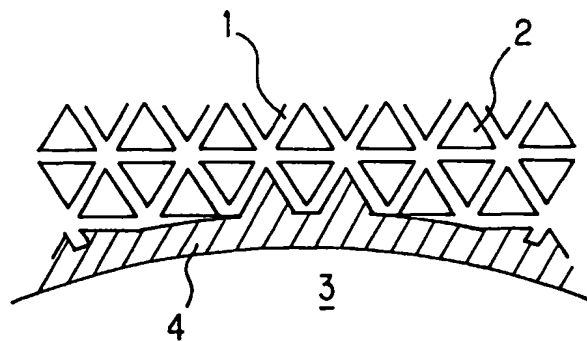


図2(d)



3/23

図3(a)

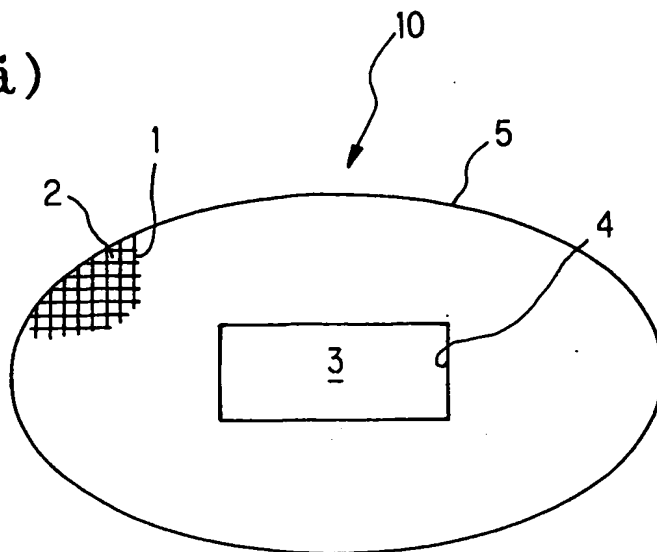
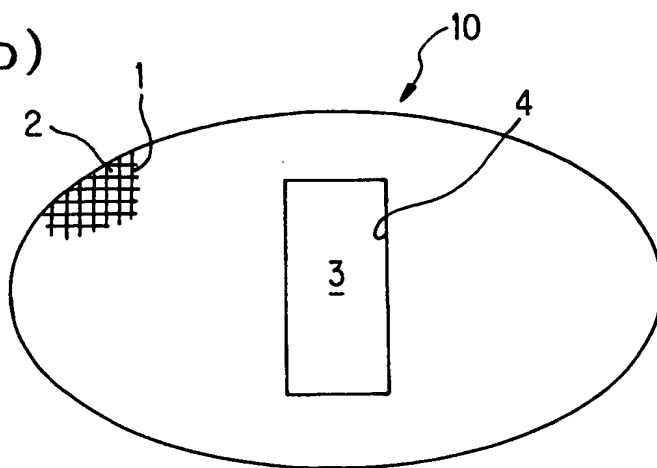
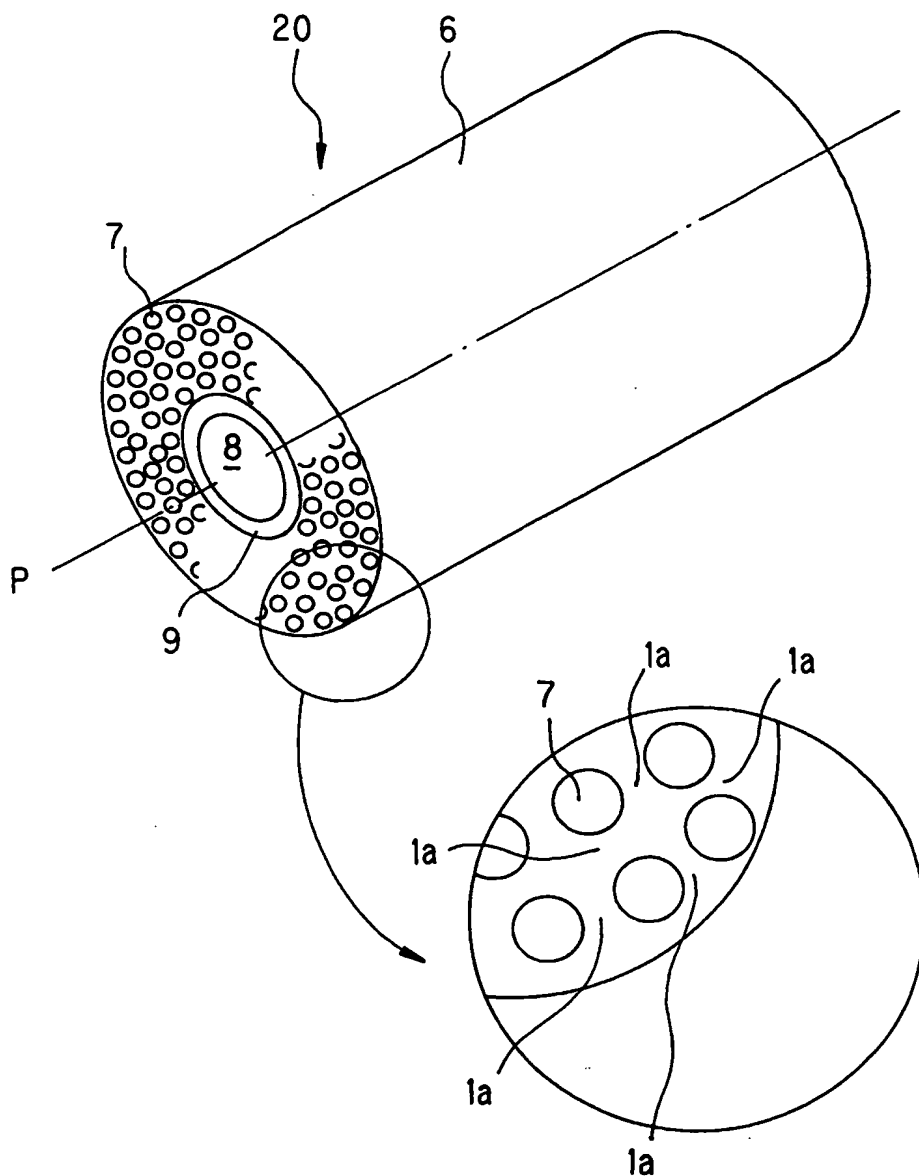


図3(b)

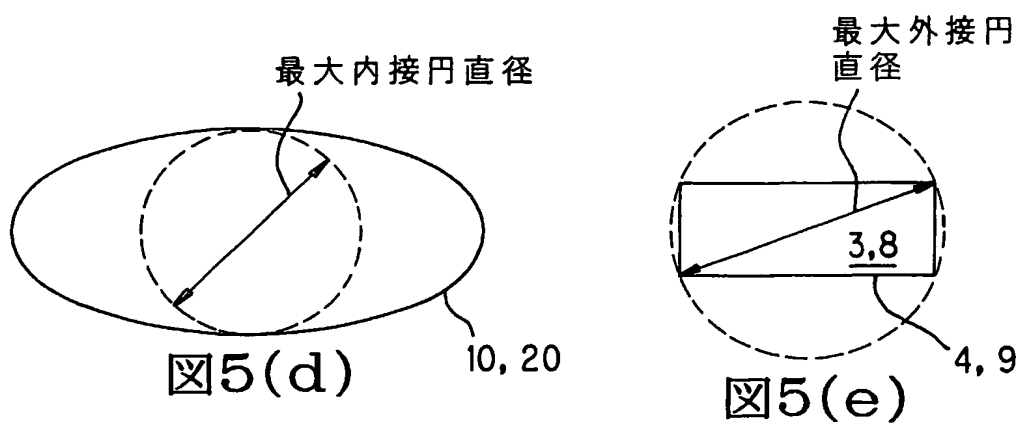
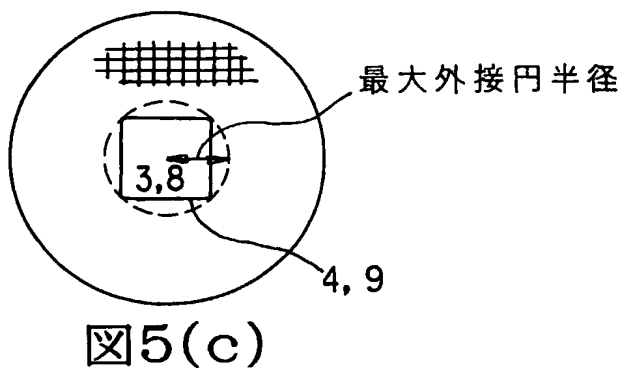
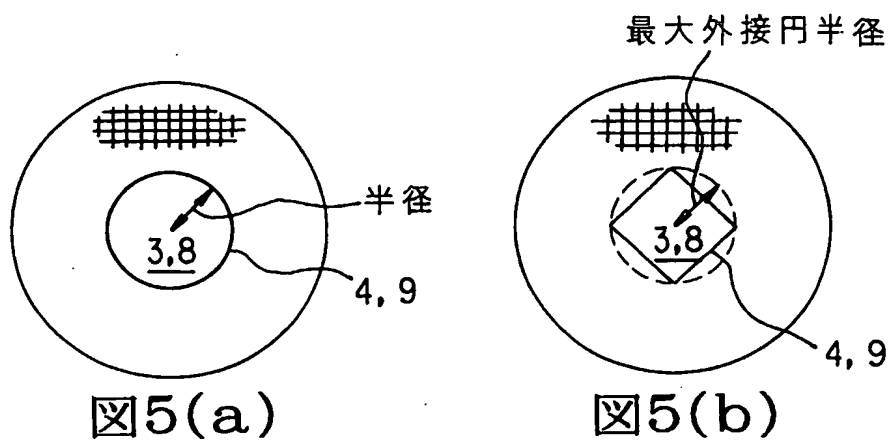


4/23

図4



5/23



6/23

図6

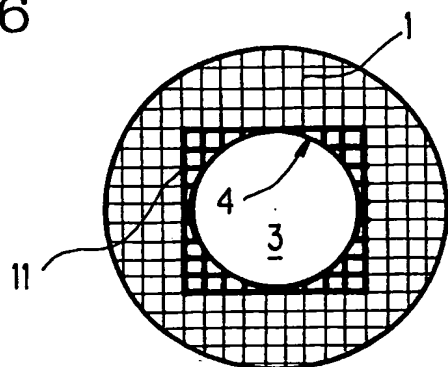


図7

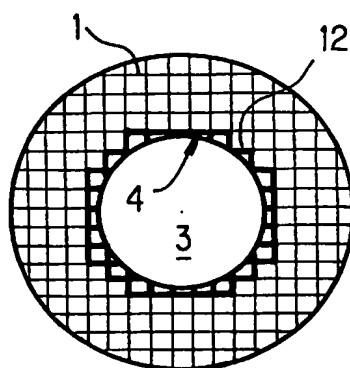
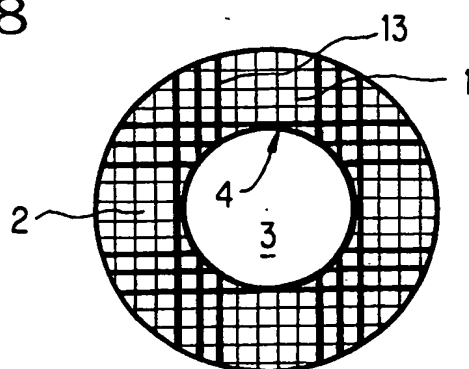


図8



7/23

図9

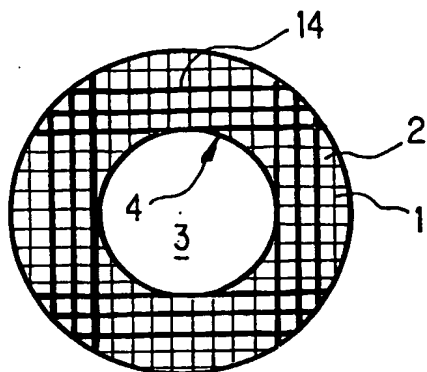


図10

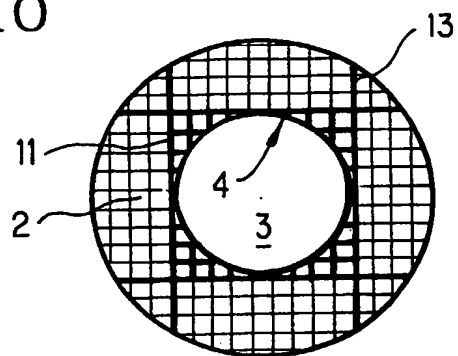
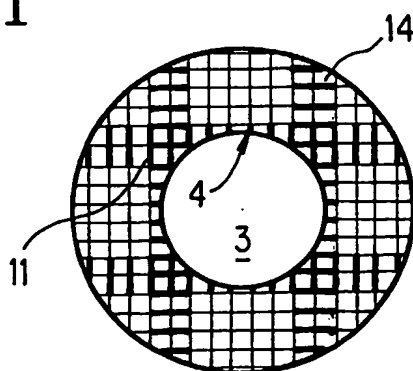


図11



8/23

図12

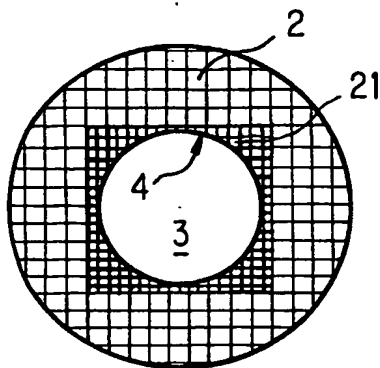


図13

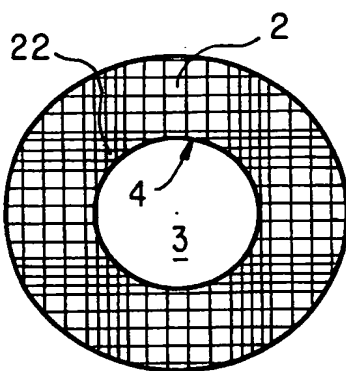
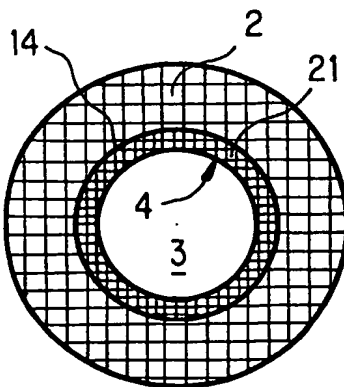


図14



9/23

図 15

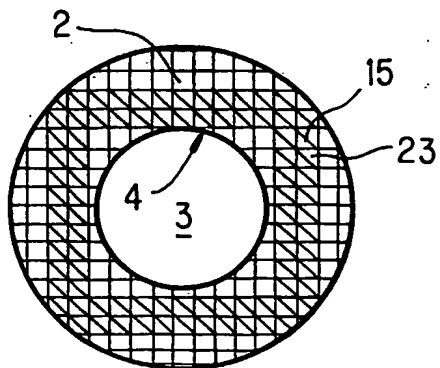


図 16

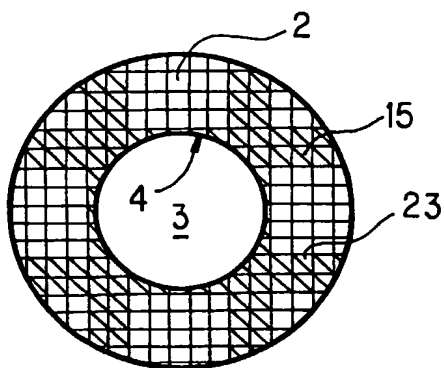
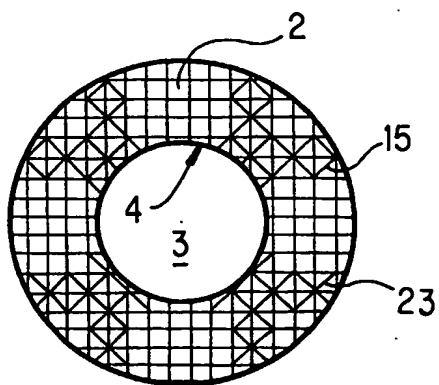


図 17



10/23

図 18

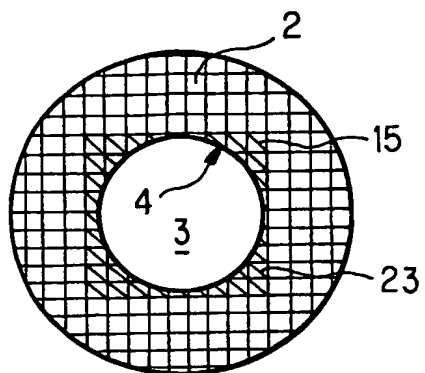


図 19

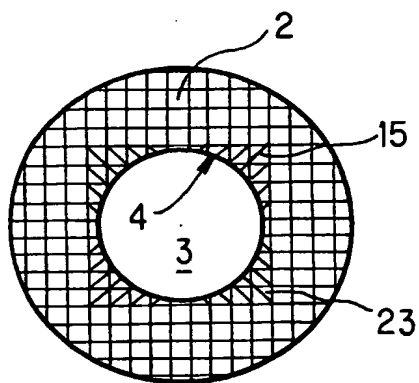
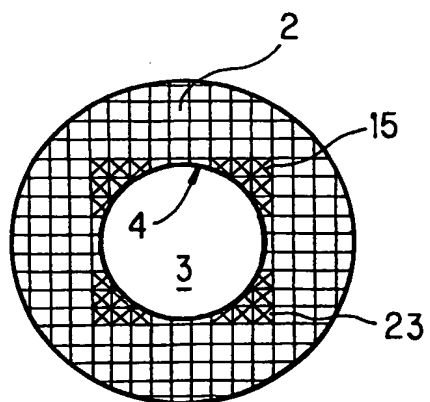


図 20



11/23

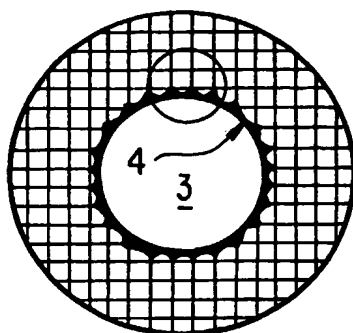


図21(a)

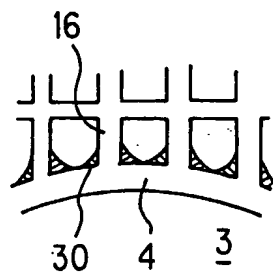


図21(b)

図22

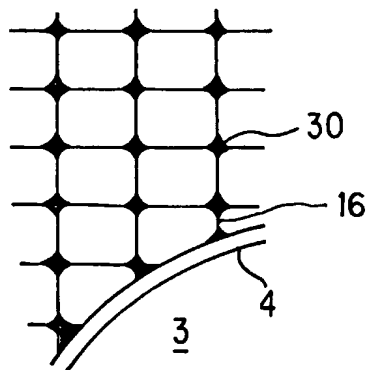


図23

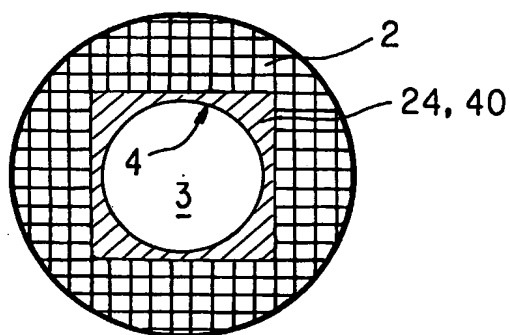


図24

12/23

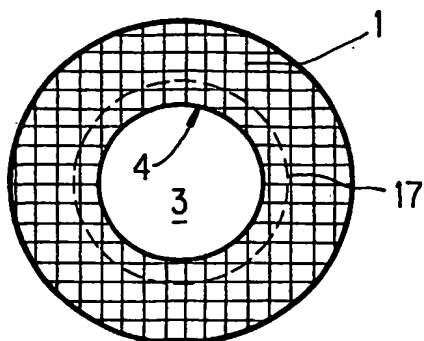


図25

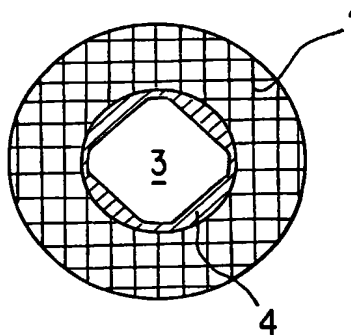
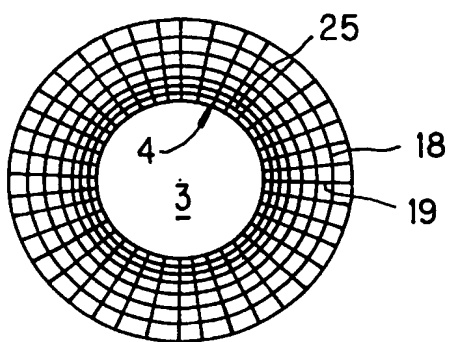


図26



13/23

図27

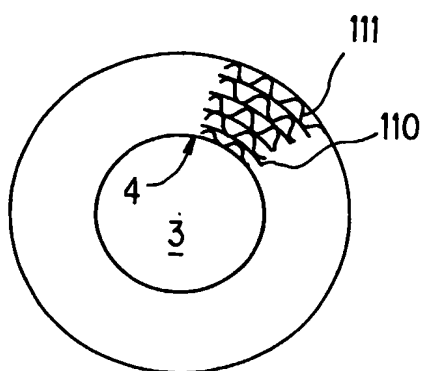
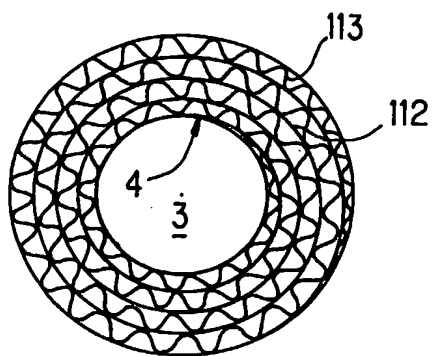


図28



14/23

図 29

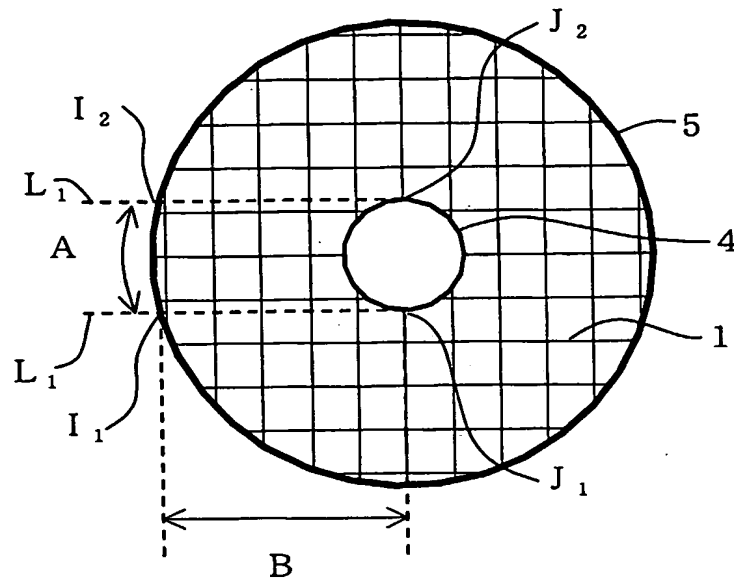
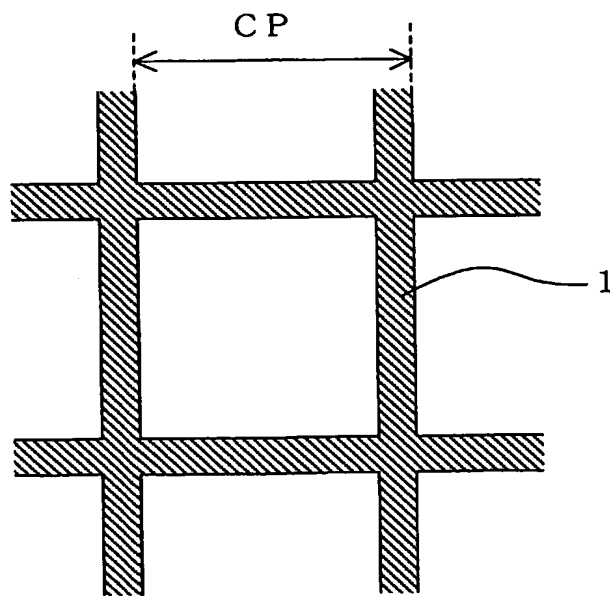


図 30



15/23

図 3 1

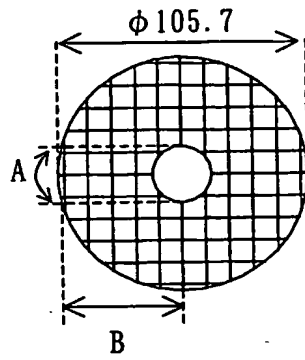


図 3 2

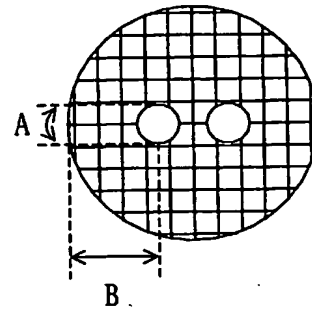


図 3 3

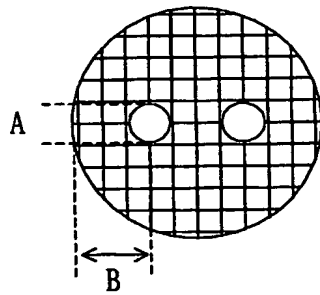


図 3 4

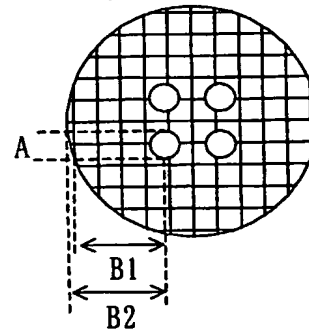


図 3 5

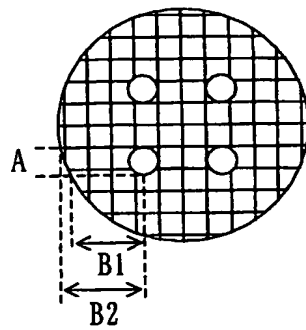
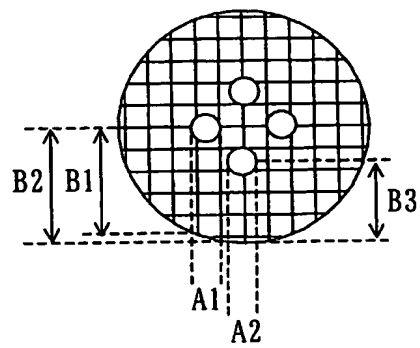


図 3 6



16/23

図 3 7

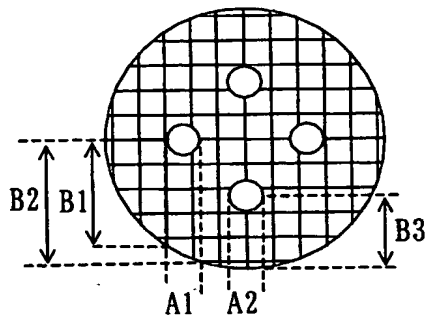


図 3 8

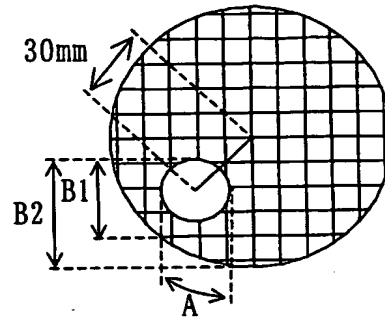


図 3 9

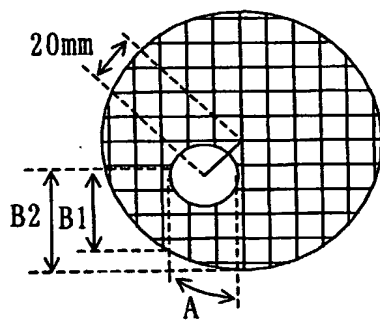


図 4 0

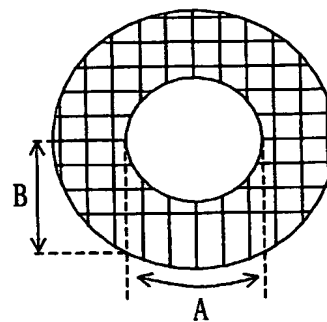


図 4 1

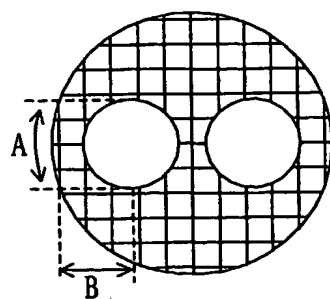
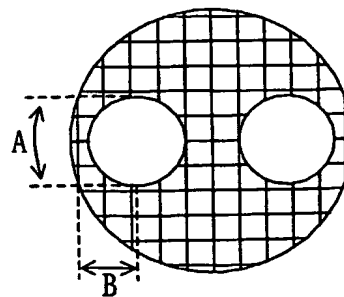


図 4 2



17/23

図 4 3

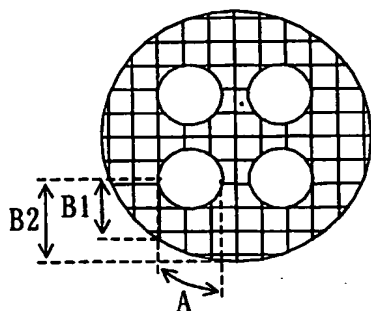


図 4 4

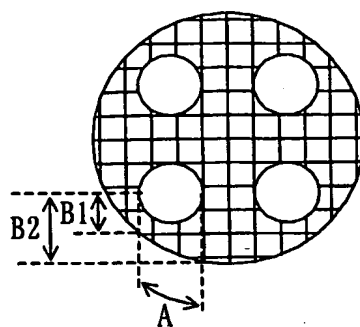


図 4 5

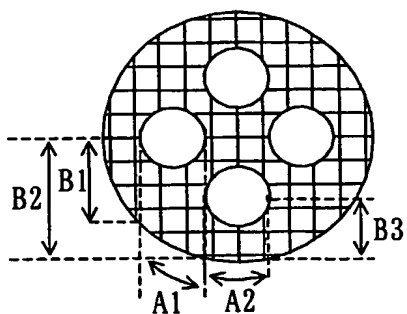


図 4 6

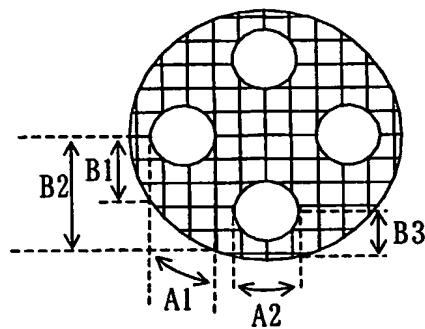


図 4 7

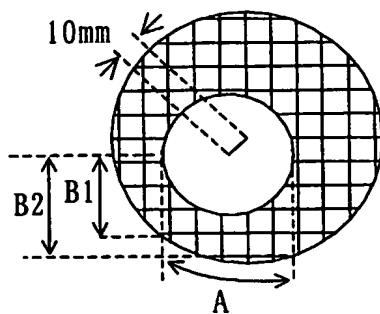
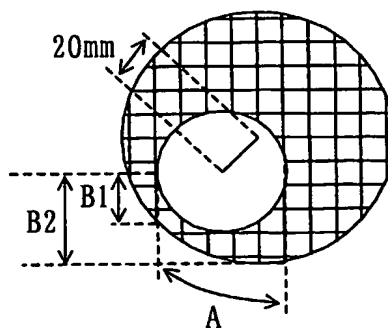
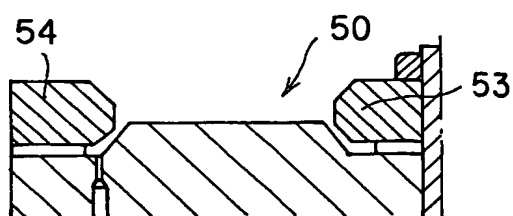
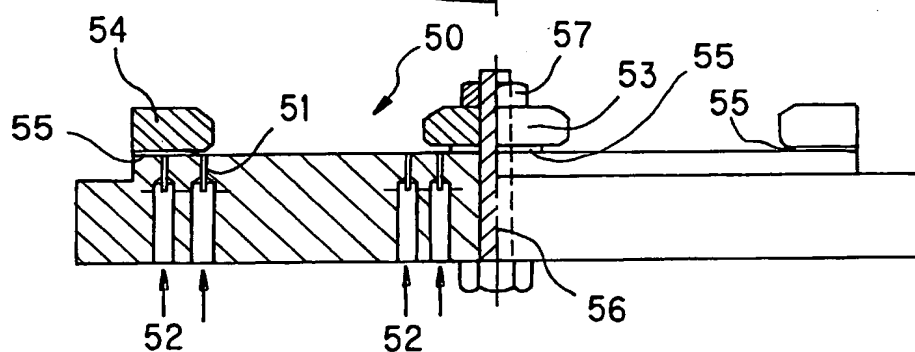
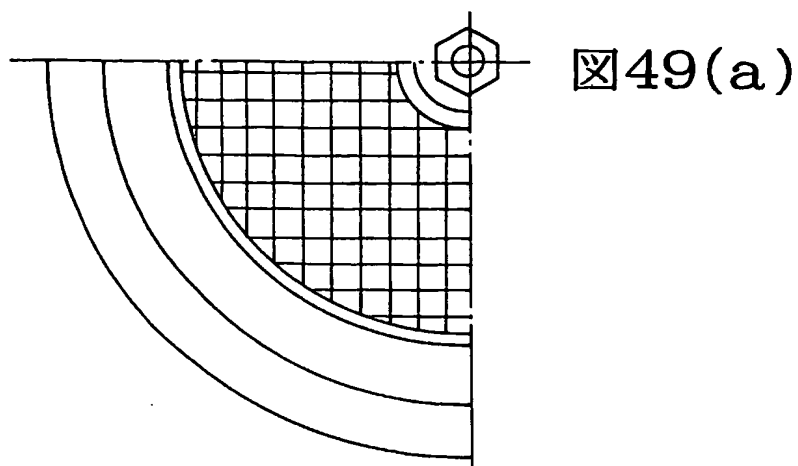


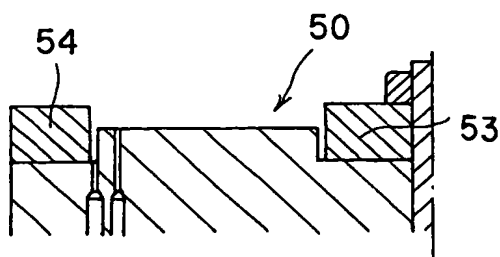
図 4 8



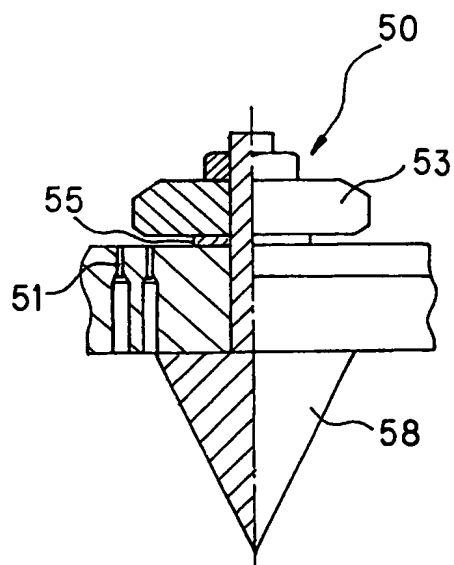
18/23



49(b)



49(c)



49(d)

19/23

図50

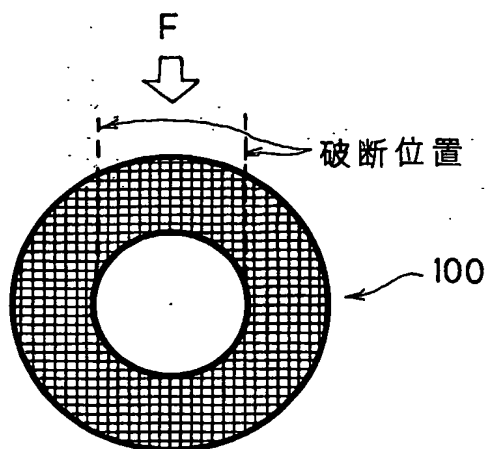


図51(a)

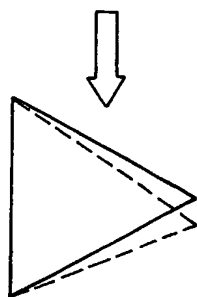


図51(b)

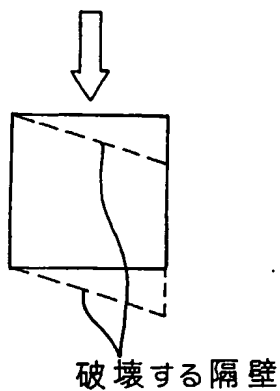
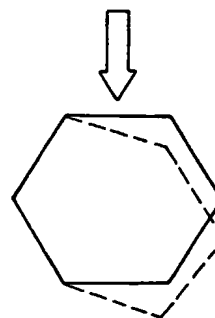


図51(c)



20/23

図52

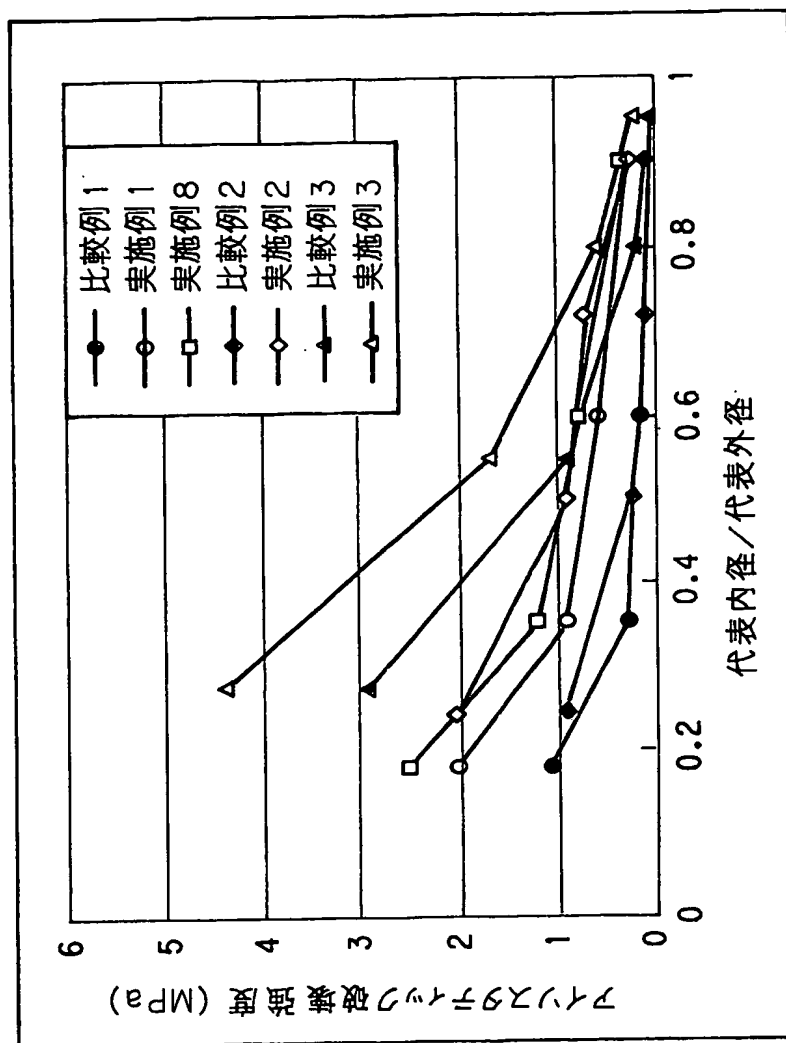
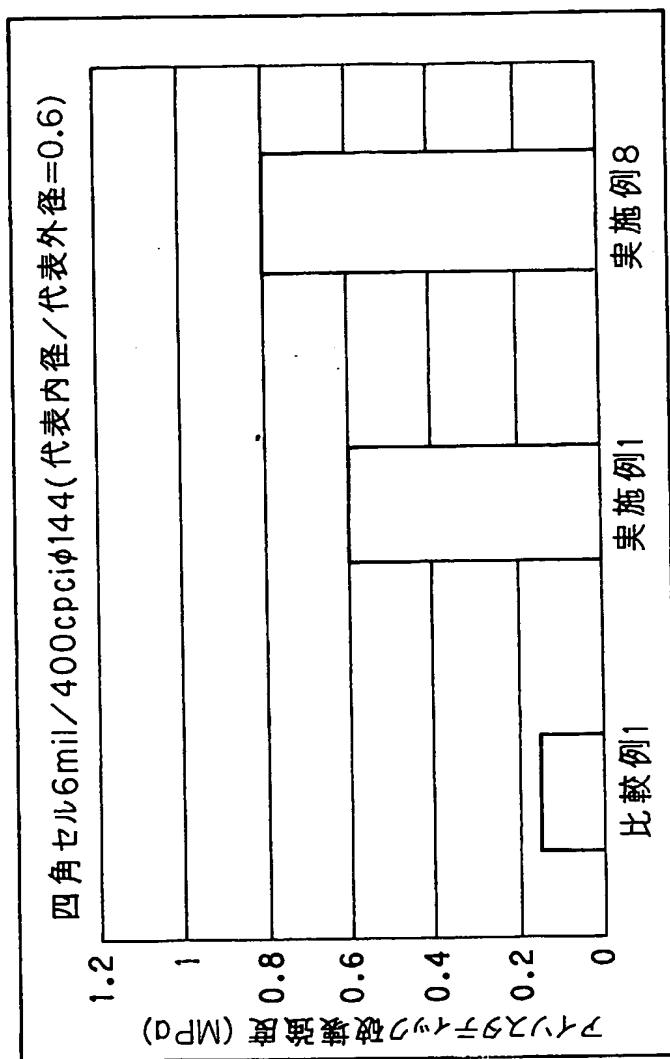
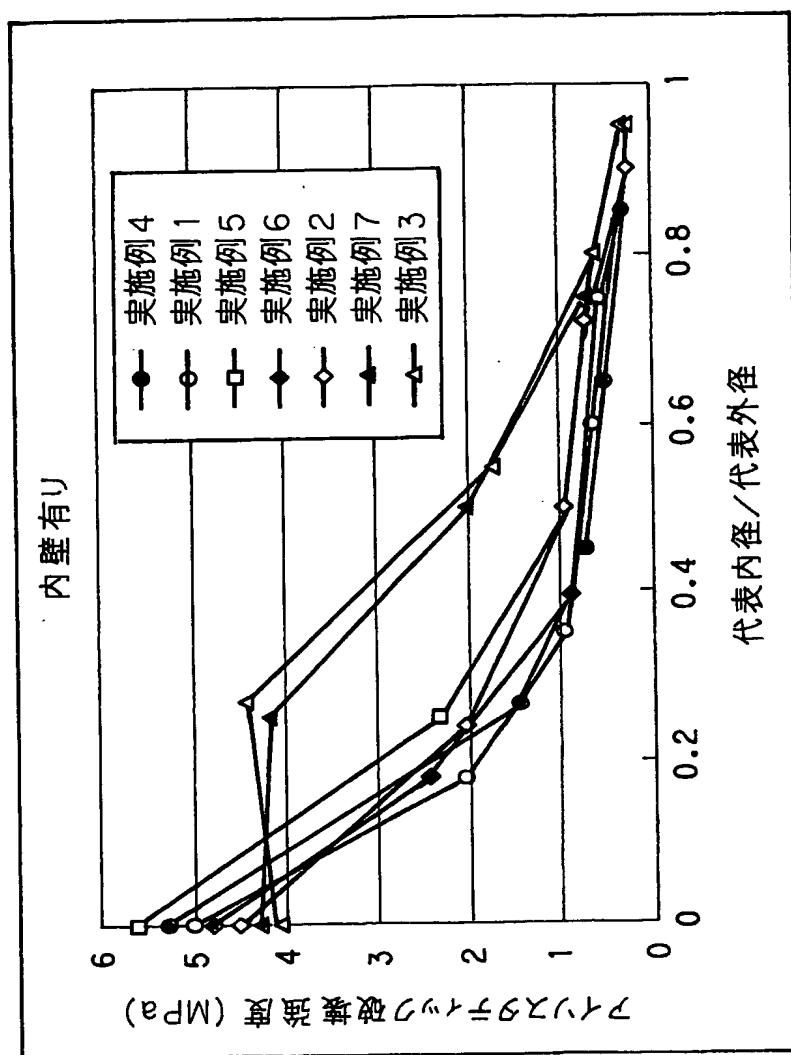


図53



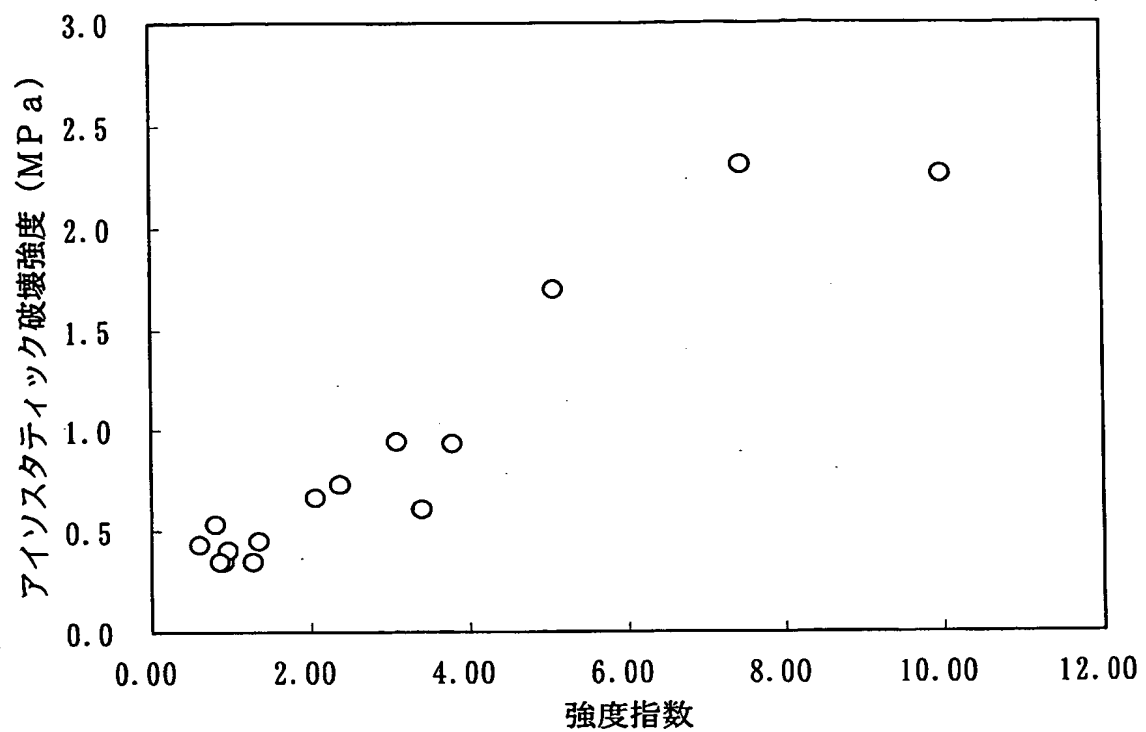
22/23

図54



23/23

図 5 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/03858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J35/04, B01D53/86, F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94, B28B3/00-5/12, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-321210 A (Denso Corp.), 05 November, 2002 (05.11.02), Claims 6, 11, 13, 15; Par. Nos. [0025], [0049], [0064], [0075] to [0077]; Figs. 1, 6, 12 (Family: none)	1, 2, 7-15, 19, 21, 22, 25-31
X	JP 61-108507 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),	1-4, 7, 8, 22, 26
Y	27 May, 1986 (27.05.86), Claim 1; page 1, lower right column, lines 9 to 11;	6, 19, 24, 25, 27-31
A	page 2, upper left column, lines 2 to 9; page 2, lower left column, line 16 to lower right column, line 6; Figs. 1, 3 (Family: none)	5, 20, 23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 July, 2003 (01.07.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/03858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-102004 A (NGK INSULATORS, LTD.), 13 April, 1990 (13.04.90), Page 4, upper left column, lines 10 to 18; Fig. 11 (Family: none)	1, 2, 7, 16, 19, 26 6, 19, 27-31
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 52419/1989 (Laid-open No. 142625/1990) (Usui Kokusai Sangyo Kaisha, Ltd.), 04 December, 1990 (04.12.90), Claims 1, 3; page 10, lines 7 to 15; Fig. 6 (Family: none)	1, 2, 7, 8, 17-19, 26 28, 29
Y	EP 1153649 A1 (NGK INSULATORS, LTD.), 14 November, 2001 (14.11.01), Par. No. [0014] & JP 2001-314762 A Par. No. [0014] & US 2001/56034 A1	6
Y	EP 1138892 A2 (NGK INSULATORS, LTD.), 04 October, 2001 (04.10.01), Par. Nos. [0052] to [0054]; Fig. 8 & JP 2001-280124 A Par. Nos. [0043], [0044]; Fig. 8 & US 2001/36427 A1	24, 25
Y	JP 9-173866 A (Nippon Soken, Inc.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims 1, 3 (Family: none)	27
Y	EP 661098 A2 (NGK INSULATORS, LTD.), 05 July, 1995 (05.07.95), Claims 14, 17, 18, 30; Figs. 8 to 10 & JP 7-232084 A Claims 14, 17, 18, 30; Figs. 8 to 10 & US 5538697 A	28, 29
Y	EP 976679 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 02 February, 2000 (02.02.00), Par. No. [0080]; Fig. 4 & JP 2000-44204 A Par. No. [0030]; Fig. 4	30
Y	JP 11-211371 A (Nippon Furnace Kogyo Kaisha, Ltd.), 06 August, 1999 (06.08.99), Par. No. [0029]; Figs. 3, 4 (Family: none)	31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01J35/04, B01D53/86, F01N3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94
B28B3/00-5/12, F01N3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-321210 A (株式会社デンソー) 2002. 11. 05, 請求項6, 請求項11, 請求項13, 請求項15, 【0025】, 【0049】, 【0064】, 【0075】-【0077】, 【図1】, 【図6】, 【図12】 (ファミリーなし)	1,2,7-15,19, 21,22,25-31
X Y A	JP 61-108507 A (松下電器産業株式会社) 1986. 05. 27, 請求項1, 第1頁右下欄第9-11行, 第2頁左上欄第2-9行, 第2頁左下欄第16行-右下欄第6行, 第1図, 第3図 (ファミリーなし)	1-4,7,8,22,26 6,19,24,25, 27-31 5,20,23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 07. 03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2-102004 A (日本碍子株式会社) 1990. 04. 13, 第4頁左上欄第10-18行, 第11図 (ファミリーなし)	1,2,7,16,19,26 6,19,27-31
X Y	日本国実用新案登録出願1-52419号 (日本国実用新案登録出 願公開2-142625号) の願書に添付した明細書及び図面の内 容を記録したマイクロフィルム (臼井国際産業株式会社) 1990. 12. 04, 請求項1, 請求項3, 第10頁第7-15行, 第6図 (ファミリーなし)	1,2,7,8,17-19, 26 28,29
Y	EP 1153649 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 2001. 11. 14, [0014] & JP 2001-314762 A, [0014] & US 2001/56034 A1	6
Y	EP 1138892 A2 (NGK INSULATORS, LTD.) 2001. 10. 04, [0052]-[0054], FIG. 8 & JP 2001-280124 A, [0043], [0044], [図8] & US 2001/36427 A1	24,25
Y	JP 9-173866 A (株式会社日本自動車部品総合 研究所) 1997. 07. 08, 請求項1, 請求項3 (ファミリーなし)	27
Y	EP 661098 A2 (NGK INSULATORS, LTD.) 1995. 07. 05, 請求項14, 請求項17, 請求項18, 請求項30, Fig. 8-10 & JP 7-232084 A, 請求項14, 請求項17, 請求項18, 請求項30, [図8] - [図10] & US 5538697 A	28,29
Y	EP 976679 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2000. 02. 02, [0080], FIG. 4 & JP 2000-44204 A, [0030], [図4]	30
Y	JP 11-211371 A (日本ファーンズ工業株式会社) 1999. 08. 06, [0029], [図3], [図4] (ファミリーなし)	31